

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**E.A.P. DE QUÍMICA**

**Estudio de la biosorción de cobre Cu(II) por perlas de  
Alginato de Calcio**

**TESIS**

**para optar el Título Profesional de Químico**

**AUTOR**

**Juserine Oliveira Medina**

**ASESOR**

**Nelson J. Tapia Huanambal**

**Lima – Perú**

**2003**



..	1
<b>Resumen .</b>	<b>3</b>
<b>Summary . .</b>	<b>5</b>
<b>Introducción .</b>	<b>7</b>
<b>Objetivos . .</b>	<b>9</b>
<b>Fundamento Teórico .</b>	<b>11</b>
<b>Los alginatos . .</b>	<b>11</b>
<b>Procedencia de los alginatos . .</b>	<b>11</b>
<b>Compuestos comerciales y sus aplicaciones .</b>	<b>12</b>
<b>Estructura química de los alginatos .</b>	<b>13</b>
<b>Propiedades fisicoquímicas de los alginatos . .</b>	<b>15</b>
<b>Propiedades mecánico- estructurales de los alginatos . .</b>	<b>17</b>
<b>Geles de alginato . .</b>	<b>19</b>
<b>Técnicas de obtención de los alginatos (alginato de sodio) . .</b>	<b>21</b>
<b>El proceso de biosorción . .</b>	<b>22</b>
<b>Algunos biosorbentes utilizados en la remoción de iones de metales pesados .</b>	<b>23</b>
<b>Perlas de alginato de calcio como biosorbente de Cobre (II) .</b>	<b>24</b>
<b>Modelos teóricos para el tratamiento de datos experimentales del proceso de biosorción .</b>	<b>25</b>
<b>Intercambio iónico .</b>	<b>26</b>
<b>Síntesis de las resinas de intercambio iónico .</b>	<b>27</b>
<b>4.3.2 Tipos de resinas de intercambio iónico . .</b>	<b>27</b>
<b>Estructura física y química de las resinas .</b>	<b>29</b>
<b>Selectividad de las resinas . .</b>	<b>29</b>
<b>Cinética de las reacciones de intercambio iónico .</b>	<b>30</b>
<b>Materiales y métodos . .</b>	<b>33</b>
<b>Reactivos, materiales y equipos .</b>	<b>33</b>

<b>Métodos .</b>	<b>35</b>
<b>Preparación de las perlas esféricas de alginato de calcio .</b>	<b>35</b>
<b>Caracterización de las perlas de alginato de calcio . .</b>	<b>36</b>
<b>Estudio de la biosorción de Cu (II) por perlas de alginato de calcio .</b>	<b>36</b>
<b>Resultados y discusión de resultados . .</b>	<b>51</b>
<b>Conclusiones .</b>	<b>55</b>
<b>Recomendaciones .</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografía .</b>	<b>59</b>
<b>Apéndice .</b>	<b>63</b>

---

*Agradezco a Dios por guiarme, sostenerme y ayudarme durante todo este tiempo. Un especial agradecimiento a mis padres y profesores por todo el apoyo que me han brindado para la realización de este trabajo.*



## Resumen

En el presente Trabajo se ha investigado la biosorción de Cu(II) a partir de soluciones diluidas mediante la utilización de las perlas alginato de calcio obtenidas a partir de un gel de alginato de sodio.

Los experimentos sobre el efecto del pH en el proceso de biosorción de Cu(II) por las perlas de alginato de calcio, mostraron que el rango óptimo de pH se encontraba entre 4.5-5.1.

Del estudio de la cinética de biosorción de Cu(II) por las perlas húmedas y secas de alginato de calcio, se determinó que el equilibrio se alcanzó más rápidamente con las perlas húmedas que con las perlas secas; pues las perlas húmedas se saturaron a las tres horas del inicio del proceso de biosorción y sólo lograron un porcentaje de remoción de Cu(II) del 18.03%, mientras que las perlas secas se saturaron a las veinticuatro horas del inicio del proceso de biosorción logrando un porcentaje de remoción de Cu(II) del 87.79%. Por esta razón en los estudios siguientes se utilizaron las perlas secas de alginato de calcio.

Los resultados de los experimentos en batch se procesaron con la ayuda de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de biosorción de Cu(II) de las perlas secas de alginato de calcio ( $Q_{\text{máx}}$ ) fue de 80.645 mg/g.

También se estudió el proceso de biosorción de Cu(II) en una columna empaquetada con perlas de alginato de calcio. El análisis de los resultados preliminares demostró que las perlas de alginato pueden ser usadas para la purificación de las aguas de efluentes industriales, además la columna puede ser regenerada múltiples veces con una concentración adecuada de HCl(ac).





## Summary

In the present work the biosorption of Cu(II) from diluted solutions by using calcium alginate beads obtained from sodium alginate gel has been investigated.

The experiments about the effect of pH on the biosorption process of Cu(II) by Calcium alginate beads showed that the optimum pH was between 4.5-5.1.

From the study of biosorption Kinetic of Cu(II) by calcium alginate wet beads and calcium alginate dry beads, was determined that the equilibrium was obtained faster by calcium alginate wet beads than by calcium alginate dry beads, because calcium alginate wet beads got saturation first at three hours from the beginning of biosorption process and they only removed 18.03% of Cu(II), while calcium alginate dried beads got saturation at twenty four hours from the beginning of biosorption process and they removed 87.79% of Cu(II). For this reason in the next studies calcium alginate beads were used.

The results of batch experiments were processed by the help of Langmuir and Freundlich equations. The maximum biosorption capacities for Cu(II) of calcium alginate dry beads was 80.645 mg/g.

The biosorption process of Cu(II) was also studied in a column packed with calcium alginate beads. The analysis of preliminary results showed that calcium alginate beads can be used to purify the industrial wastewater, furthermore the column can be regenerated many times with an adequate concentration of HCl(ac).



# Introducción

La búsqueda por encontrar la mejor alternativa al tratamiento del agua proveniente de efluentes industriales con el fin de disminuir la concentración de los metales pesados a un nivel permitido por la legislación es un gran desafío en los últimos tiempos. Las técnicas como precipitación-filtración, floculación, extracción con solventes, flotación y biosorción han sido desarrolladas para la remoción de metales pesados en aguas residuales<sup>1</sup>.

Entre estas técnicas disponibles hoy en día, la biosorción ha demostrado ser eficiente y ventajosa debido a que no se generan residuos, el material biosorbente se puede regenerar, la remoción de los iones de metales pesados se realiza a bajas concentraciones y además los materiales utilizados como biosorbentes no son caros.

El Cobre (II) es un metal pesado importante, usado como conductor del calor y la electricidad; se utiliza en la elaboración de utensilios domésticos, en equipo químico y en diferentes aleaciones de utilidad práctica.

Los compuestos de Cobre como óxidos, cloruros, sulfatos, etanoatos, bromuros y carbonatos son ampliamente usados en el control de plagas, como secantes inorgánicos, en colorantes, aditivos alimentarios, en fotografía, desinfectantes de granos<sup>2</sup>, etc.

La vía principal a través de la cual el Cu(II) ingresa al medio ambiente es vía residuos de los procesos industriales como electrodeposición, producción de Sulfato de Cobre, procesos metalúrgicos, procesos textiles, etc. El residuo de todas estas actividades industriales genera la contaminación de las aguas con Cu(II), las cuales son peligrosas para los seres humanos debido a la acumulación progresiva de este metal en nuestro

organismo la cual genera daños hepáticos e incidencia de enfermedades coronarias<sup>3-7</sup>. Por las causas expuestas anteriormente; en la presente investigación se ha usado la técnica de biosorción para la remoción de iones de Cu(II) a partir de soluciones diluidas. El biosorbente investigado para la remoción de Cu(II) a partir de soluciones fue el biopolímero alginato de calcio en perlas. Las perlas de alginato de calcio fueron obtenidas a partir del gel de alginato de sodio.

Este biosorbente destaca frente a los otros que han sido ya estudiados, por su gran capacidad de biosorción de iones de metales pesados y por su disponibilidad para ser usado en reactores de lecho empaquetado o lecho fluido.

## Objetivos

- Obtención de gránulos (perlas) de alginato de calcio a partir del gel de alginato de sodio.
- Investigación de la influencia de diferentes factores en la biosorción de Cu(II) por perlas húmedas y secas de alginato de calcio; tales como: El pH, peso del biosorbente y agitación.
- Estudio de la cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio.
- Evaluación de la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio con ayuda de la ecuación de Langmuir.
- Estudio de la biosorción en una columna de intercambio iónico.



# Fundamento Teórico

## Los alginatos

### Procedencia de los alginatos

---

Los alginatos son polisacáridos extraídos de algas marinas pardas (macromoléculas naturales). Los polisacáridos más importantes extraídos de las algas son: Alginatos, agar, laminarina, fucoídina, galactanos y carragenina que tienen diferentes usos, pero entre estos polisacáridos destacan los alginatos y el agar por sus múltiples aplicaciones prácticas e industriales.

La alga es un término de referencia para el ácido algínico y sus derivados de sodio, amonio, potasio, propilenglicol, etc. Se presenta en casi todas las algas pardas como principal constituyente de su pared celular<sup>8</sup>.

Las algas se extraen por medio de un álcali y luego de blanquearlas se precipitan, filtran, coagulan, neutralizan, deshidratan y muelen. Sus propiedades varían según la materia prima y método del proceso de extracción.

Las algas pardas crecen en todas las regiones de aguas frías del mundo en los hemisferios norte y sur y existe una gran variedad de especies que varían en tamaño,

forma, así como en el porcentaje y calidad del alginato que producen<sup>8</sup>. Las especies de los géneros que tienen interés para su aplicación industrial son: *Lessonia* (*Nigrescens*, *Flavicans*, *Trabeculata*), *Macrocystis* (*Pyrifera*, *Durvillea*, *Antártica*), *Laminaria* (*Digitata*, *Saccharina*, *Cloustoni*, *hyperborea*), *Ascophyllum*, *Fucus*<sup>9</sup>, etc.

El tamaño de las macroalgas del género *Lessonia* y *Laminaria* oscila entre 1 a 2.5 metros de longitud y las algas del género *Macrocystis* alcanzan los 8 metros. Estas algas crecen en la zona costera y bajo el nivel de las mareas a una temperatura del agua entre 13 y 20 °C respectivamente y hasta los 20 ó 30 metros de profundidad. Estos organismos realizan la fotosíntesis, crecen rápidamente y por lo tanto son un recurso natural que es renovable y de gran importancia económica.

El mar peruano cuenta con una gran variedad de algas pardas las cuales tienen una gran importancia económica principalmente porque de ellas se extrae ácido alginico<sup>8</sup>. Entre estas algas tenemos a la *Lessonia Trabeculata* Villouta & Satelices que es una feofita localizada en el Puerto de Ilo<sup>10</sup>, cuyo valor de biomasa está en el orden de 172 kg/m<sup>2</sup> en zonas protegidas (5-7 m de profundidad) y en zonas semi-expuestas hasta 136 Kg/m<sup>2</sup> (6-12m). Muchas de estas algas son exportadas al extranjero sin ser procesadas.

## Compuestos comerciales y sus aplicaciones

---

Los alginatos de mayor uso comercial son en forma de sales hidrosolubles, libres de celulosa, blanqueadas y purificadas: Alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de amonio y su éster de propilenglicol. También se producen compuestos combinados como alginato de amonio- calcio, alginato sodio-calcio.

Entre estos compuestos, principalmente el ácido alginico y sus sales de sodio, calcio y potasio, se comercializan en tres calidades diferentes debido a los procesos de purificación y blanqueado durante su producción.

Estas calidades son:

- Calidad alimentaria. Productos completamente libres de celulosa, de coloración blanca o ligeramente amarilla.
- Calidad farmacéutica. Productos blancos, libres de celulosa.
- Calidad técnica. Productos que pueden contener cierta proporción de celulosa, de color que varía desde el blanco a amarillo marrón.

Estos son empleados en la industria textil, pinturas, papeles, maderas aglomeradas, etc.

### **APLICACIONES :**

Los alginatos desempeñan un papel muy importante en nuestra vida diaria pues constantemente los ingerimos en diferentes alimentos y los usamos en una gran variedad de productos cosméticos. Además tienen numerosas aplicaciones en el campo de la medicina, industria farmacéutica, etc. Por ejemplo, son usados para hacer impresiones dentales (alginato de calcio) y como excipientes de medicinas que deben ser lentamente absorbidas por el cuerpo. También son usados para emulsionar fármacos y complementos vitamínicos. Las cápsulas que tomamos con medicinas y vitaminas están



hechas de alginato. Pero no sólo los alginatos se usan con fines médicos, pues por sus propiedades coloidales y no tóxicas estos se usan ampliamente en la industria alimentaria.

Los alginatos se usan en lápices labiales, barnices para uñas, cremas de rasurar, shampoo y cremas para el cuerpo. Se usan también como emulsionante de las pinturas y en el vidriado del barro y barnizado de cerámica. Son parte importante en el proceso de estabilización del látex, la elaboración de papel y ceras pulidoras.

El alginato sódico es considerado el mejor coloide usado como estabilizador y agente cremoso para helados. También lo encontramos en sopas, cremas instantáneas, salsas (como la catsup) y en los aderezos (mostaza y mayonesa), como agente espesante.

Las leches saborizadas tienen alginatos que cumplen la función de estabilizadores.

Un gel de alginato cubre el paté e incluso es utilizado para congelar el pescado (agente gelificante). También es usado en la industria textil.

El alginato sódico ha sido usado como medio inmovilizador de enzimas, como coagulante en el tratamiento de aguas, incluso en cromatografía de capa fina. Recientemente se ha experimentado sobre sus propiedades de Intercambio Iónico por su capacidad de formar geles con metales divalentes.

Estos geles presentan una alta capacidad de retención de metales pesados habiéndose obtenido buenos resultados en la separación de metales pesados tanto en mezclas binarias como ternarias<sup>11,12</sup>.

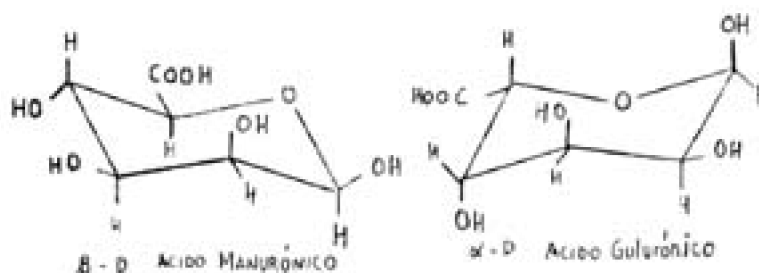
## Estructura química de los alginatos

Los alginatos son sales del ácido algínico. El ácido algínico es un polisacárido complejo (biopolímero) que se obtiene de las algas pardas especialmente de las divisiones Phaeophyceae (feofitas) y Rhodophyceae (rodofitas) por reacción alcalina y está compuesto por el ácido manurónico y el ácido gulurónico con enlaces  $\beta$ -1,4. Esquema 1.

Los alginatos están constituidos por dos unidades monoméricas, el ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G). Se agrupan en secuencias MM, MG unidas por enlaces glucosídicos  $\beta$ (1-4) y secuencias GG, GM, unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ (1-4).

Las proporciones relativas de este tipo de secuencias o bloques varían con la fuente botánica, con el grado de madurez del alga y con el hábitat del alga<sup>13</sup>.

El esquema 1 muestra las fórmulas en forma de silla de los dos monómeros que constituyen los alginatos.



Esquema 1. Fórmulas en forma de silla

La cadena polimérica constituyente del ácido algínico y sus sales se componen de tres tipos de bloques. Los bloques G que contienen sólo unidades derivadas del ácido L-gulurónico, los bloques M los cuales se componen de ácido D-manurónico y las regiones MG compuestas de unidades alternadas de ambos ácidos.

En los esquemas 2 y 3 se muestran las configuraciones espaciales que toman los bloques M y G debido a los enlaces glucosídicos  $\beta(1,4)$  de las unidades monoméricas.

Las regiones de bloques M corresponden a cadenas lineales (Ver Esquema 2), los bloques G presentan una estructura en forma de bucle (Ver Esquema 3).



Esquema 2. Bloques MM



Esquema 3. Bloques GG

Como se ha mencionado las propiedades de los geles de alginato difieren de acuerdo a la relación del ácido manurónico (M) y el ácido gulurónico (G).

Si M está en mayor proporción, el gel es suave, elástico□ cuando G está en mayor proporción el gel es fuerte pero quebradizo.

Esta relación varía en las distintas especies de algas, tal como el alginato obtenido de *Laminaria hyperborea* con un alto porcentaje de segmentos GG que forma geles rígidos, con baja capacidad de retención de agua y tendencia a la sinéresis. No así con el alginato obtenido del alga *Macrocystis pyrifera* con un alto porcentaje de segmentos MM el cual forma geles elásticos y tiene una gran capacidad de retención de agua y baja deformación.

El Cuadro 1 muestra los porcentajes de ácido manurónico y gulurónico, las relaciones M/G y el contenido de alginato para varias especies comerciales de algas pardas.

Cuadro 1. Porcentajes de ácido manurónico y gulurónico, relaciones M/G y contenido de alginato para varias

especies comerciales de algas pardas<sup>8</sup>

Especie	%M	%G	M:G	Contenido de alginato (%sobre algas secas)
Laminaria hyperborea	30	70	0.45	25-27
Laminaria digitata	55	45	1.20	20-26
Macrocystis pyrifera	60	40	1.50	26
Ascophyllum nodosum	65	35	1.85	26-28
Lessonia nigrescens	60	40	1.50	35
Ecklonia máxima	55	45	1.20	40

## Propiedades fisicoquímicas de los alginatos

Estas propiedades están referidas al ácido alginico y a sus sales.

### Estabilidad:

#### A. Alginatos sólidos:

La estabilidad de los productos algínicos comerciales (ácido algínico y sus sales) dependen de su grado de polimerización es decir de la cantidad de unidades monoméricas de ácidos urónicos en la cadena polimérica.

El grado de polimerización de los alginatos tiene una relación directa con su peso molecular y la viscosidad de sus soluciones.

Los alginatos que comercialmente se producen (primordialmente el alginato de sodio) son de alta, media y baja viscosidad (referida a la viscosidad de sus soluciones acuosas al 1%).

Generalmente los de alto grado de polimerización son menos estables y los de menor grado de polimerización son más estables.

Los Alginatos con mayor grado de polimerización con largas cadenas de ácidos urónicos pueden degradarse a unidades menores (despolimerizarse) en pocos meses a la temperatura del medio ambiente.

Es por ello que todos los compuestos derivados del ácido algínico deben almacenarse a la temperatura de 25°C y humedad entre 10-13% a fin de evitar la despolimerización. El proceso de despolimerización afecta las propiedades comercialmente útiles como la viscosidad y la fuerza de los geles.

#### B. Soluciones de Alginato :

Las sales del ácido algínico que son solubles en agua son las de los metales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ; iones monovalentes como el amonio, también la de las aminas y bases orgánicas y su éster de propilenglicol.

Las sales del ácido algínico formadas por metales como el Ca, Al, Zn, Cu, Cr,  $\text{Fe}^{+3}$  son insolubles en agua así también el ácido algínico<sup>14</sup>.

Las soluciones neutras de alginatos de baja a media viscosidad es decir de bajo a

medio grado de polimerización o de bajo a medio peso molecular se puede mantener a 25 °C por varios años, sin sufrir pérdida de viscosidad apreciable y muy bajo ataque microbiano.

Las soluciones de alginato con alto grado de polimerización son inestables aún a temperatura del medio ambiente y a medida que se incrementa la temperatura el proceso de despolimerización se acelera.

Las soluciones de alginato pueden reaccionar con cationes divalentes formando geles insolubles.

En presencia de álcalis fuertes las cadenas de polisacáridos se rompen y en presencia de ácidos fuertes se precipita el ácido algínico.

**Solubilidad:** Esta propiedad fisicoquímica varía por factores físicos o químicos que se explicarán a continuación.

### **A. Factores físicos :**

La solubilidad de los alginatos en agua depende del tamaño de partícula, partículas pequeñas se hidratarán con mayor rapidez pero podrían aglomerarse.

Partículas grandes suelen ser más fáciles de dispersar y suspender pero tienen una baja velocidad de hidratación.

La solubilidad del alginato en agua también depende de la naturaleza física de las soluciones.

### **B. Factores químicos :**

Cuando en el agua que se usa para disolver el alginato se encuentran presentes compuestos que compiten con las moléculas de alginato por el agua, entonces el proceso de disolver el alginato será muy difícil. Así por ejemplo la presencia de proteínas, almidón, azúcares en el agua reducirá la hidratación del alginato.

Las sales de cationes monovalentes como el NaCl ejercen el mismo efecto a concentraciones cercanas a 0.5%, así que es mejor solubilizar todo el alginato y después añadir estos compuestos.

También cuando hay pequeñas cantidades de iones polivalentes se inhibe la hidratación de los Alginatos y si estos se encuentran en grandes cantidades los Alginatos precipitan.

Cuando se quiere disolver alginato de sodio en agua esta no tiene que ser dura pues se formaría el alginato de calcio insoluble en agua, lo mismo ocurre cuando se quiere disolver en leche, para ello se tiene que secuestrar al calcio con un agente quelante como el EDTA (ácido etilendiamin tetracético).

En los procesos de disolución de polímeros como el alginato de sodio se observan las siguientes etapas:

1. Difusión de las moléculas del disolvente hacia la parte interna del polímero que se encuentra en estado sólido.

2. Separación del polímero por acción de moléculas del disolvente mediante la formación de la capa de solvatación, lo que da lugar al hinchamiento del polímero. En el

caso de polímeros lineales el fenómeno de hinchamiento puede ser ilimitado es decir que el polímero pasa hacia el disolvente junto con su capa de solvatación (La entropía total aumenta y las moléculas son muy flexibles).

3. Si el polímero está formado por estructuras espaciales que forman mallas tal como los alginatos, el grado de hinchamiento es limitado. En este caso la entropía del disolvente disminuye debido al ordenamiento de las moléculas del disolvente alrededor de las moléculas del polímero.

Es necesario señalar que cuando las moléculas del polímero se hinchan la presión aumenta considerablemente debido a la absorción de moléculas de bajo peso molecular<sup>15</sup>.

### **Aspectos termodinámicos importantes del proceso de disolución de polímeros**

:

El proceso de disolución de polímeros generalmente es un proceso espontáneo y está relacionado con un aspecto energético, el cual depende del grado de interacción entre las moléculas del disolvente y el polímero, esto se manifiesta a través del calor de disolución  $\Delta H$  y un aspecto estadístico o entrópico  $\Delta S$ , el cual está relacionado con las múltiples conformaciones que el polímero puede adquirir al disolverse. Por eso la espontaneidad del proceso se puede expresar a través de:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ; donde  $\Delta G$  tiene valor negativo.

Una de las características importantes del proceso de disolución de polímeros es que al aumentar la temperatura, estos se pueden disolver en cualquier cantidad o relación con el disolvente. A esta temperatura se le conoce como temperatura de transición a una disolución completa de polímeros ( $T_c$ ). Eso implica que para cada polímero hay una temperatura a la cual se van a disolver en cualquier relación.

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$\Delta H$  = Variación de la entalpía del Sistema

$\Delta S$  = Variación de la entropía del Sistema

## **Propiedades mecánico- estructurales de los alginatos**

**Viscosidad** : Como se ha descrito anteriormente la viscosidad es una propiedad fundamental de las soluciones de alginato así como también su reactividad frente al calcio y esta propiedad es la que permite que estos compuestos sean usados como

espesantes, estabilizantes, gelificantes, etc.

En las soluciones de alginato, de concentración usada en la mayoría de las aplicaciones, la viscosidad disminuye con la agitación o bombeo y es reversible de acuerdo al grado de agitación. Esta propiedad es llamada tixotropía y es propia de las soluciones de polímeros (la tixotropía es la transición gel↔solución).

La viscosidad de los alginatos es variable debido a factores físicos y químicos tales como:

**Peso molecular** : A mayor grado de polimerización del alginato, mayor será su peso molecular y la viscosidad de sus soluciones.

Industrialmente se pueden variar las condiciones de extracción y manufactura de los alginatos a fin de obtenerlos según las condiciones requeridas (grado de polimerización deseado).

Se comercializan productos con grado de polimerización entre 100 y 1000 unidades cuyas viscosidades están en el rango de 10-1000 mPas (solución al 1%).

**Concentración** : Se comercializan los alginatos en diferentes grados de viscosidad (alta, media, baja) y esta puede controlarse variando las concentraciones empleadas dentro de un rango reducido.

**Temperatura** : A medida que la temperatura aumenta, la viscosidad de las soluciones de alginato disminuye, este decrecimiento es aproximadamente del 2.5% por grado de temperatura. Este proceso es reversible y la solución recupera su viscosidad inicial por enfriamiento.

Por otro lado si se mantiene una temperatura elevada ( $50^{\circ}\text{C}$ ) durante periodos extensos, la viscosidad disminuye irreversiblemente esto debido a un proceso de despolimerización.

Es por ello que es muy importante conservar los productos algínicos en condiciones adecuadas durante el almacenamiento.

**pH** : La viscosidad de las soluciones de alginato de sodio presenta un valor mayor cerca de la neutralidad (pH 6-8) debido a que la molécula está extendida por los efectos repulsivos de los grupos carboxílicos cargados negativamente ( $\text{COO}^-$ ). Este rango es óptimo para la disolución.

Por debajo del pH 4-5 la viscosidad tiende a incrementarse por la disminución de la solubilidad del ácido algínico libre que precipita en forma de gel a un pH en el rango de 3-3.5.

En la industria alimentaria conviene emplear algina con intervalo de pH 4-10.

**Fuerza iónica** : Al adicionar sales de cationes monovalentes a las soluciones de alginato de sodio, la viscosidad de éstas decrece. El polímero en solución tiende a contraerse al aumentar la fuerza iónica de la solución; este efecto se hace máximo a concentraciones salinas cercanas a 0.1 N.

Por el contrario, al agregar iones de metales polivalentes a las soluciones de alginato de sodio, como es el caso del ión Calcio, la viscosidad se incrementa al aumentar la

concentración de estos.

## Geles de alginato

Tal como se explicó anteriormente las soluciones de alginato a concentraciones bajas como 0.25% a 0.5% se utilizan para estabilizar emulsiones, espumas, suspensiones, etc., mientras que las soluciones con mayor concentración de alginato y en presencia de ciertos cationes (principalmente el Calcio) forman geles de tipo químico, no reversibles al calentarlos, de gran tensión superficial y de dureza variable según los pesos moleculares de los polisacáridos componentes.

Las soluciones de alginato también forman geles en medio ácido y condiciones controladas; mayormente esos son más débiles que los geles de calcio por lo que dan una sensación de fusión en la boca y tienen muchas aplicaciones en la industria alimentaria. Estos geles se forman al protonarse un número creciente de grupos carboxílicos en la cadena del polímero debido a que el pH desciende. Esto reduce la repulsión eléctrica entre las cadenas del polímero y se generan enlaces tipo puente de hidrógeno.

### **Geles de Alginato de Calcio a partir de los geles de Alginato de Sodio :**

Tal como se explicó anteriormente cuando a una solución de Alginato de Sodio de concentración definida se le añade una solución de un metal divalente como el Calcio a alta concentración se forma un gel insoluble de alginato de calcio<sup>16</sup>.

Estos geles de alginato de calcio son usados en procesos de retención de iones de metales pesados de las aguas residuales, tal como se verá en el presente Trabajo de investigación.

### **Mecanismo de formación de los Geles de Alginato de Calcio**

Se ha mencionado que las sales del ácido algínico están formadas por tres bloques: bloques M, bloques G y bloques MG.

Cuando dos cadenas de bloque G se alinean se forma sitios de coordinación debido a la forma de bucles de estas cadenas, las cavidades permanecen entre ellas y éstos tienen el tamaño adecuado para acomodar al ión calcio y además están revestidos con grupos carboxílicos y otros átomos de oxígenos electronegativos los cuales son ligandos favorables y permiten un alto grado de coordinación de los iones Calcio<sup>14</sup>. Por esta razón este modelo es llamado el modelo de la caja de huevos<sup>17</sup>. Esto se ilustra en el Esquema 4.

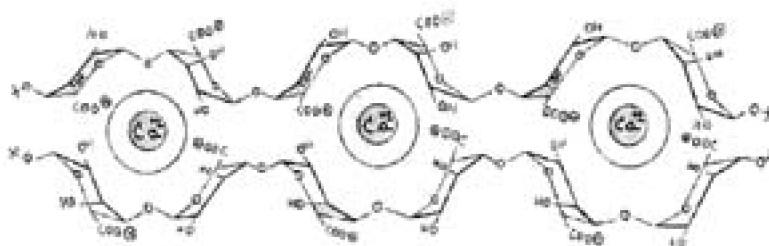
Este modelo fue propuesto en 1973 por Grant para dar explicación a las propiedades gelificantes de los alginatos al reaccionar con sales Cállicas. Tal es el caso del alginato de sodio en solución, al reaccionar con el ión  $\text{Ca}^{+2}$ . Se produce un Intercambio Iónico y la correspondiente formación de la unidad dimérica entre los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y las cadenas del polímero en forma de bucles (regiones de bloque GG), estas cadenas ricas en ácidos gulurónicos generan distancias entre los grupos carboxílicos e hidroxílicos y permiten un alto grado de coordinación con los iones calcio formándose la estructura de la caja de huevos (cambia la estructura original del gel).

Se puede aseverar que hay enlaces Ca con las secuencias poligulurónicas por los cambios de dicroísmo circular que son vistos.

Un cambio más pequeño se observa en las secuencias alternadas y ningún efecto en los bloques polimanurónicos.

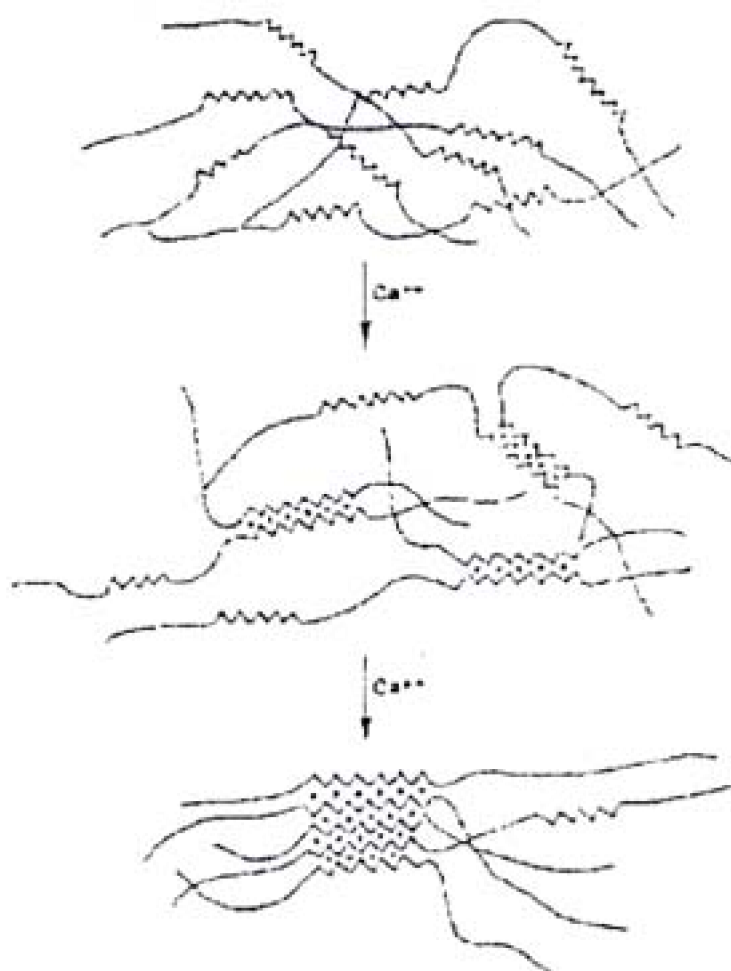
El cambio es en las regiones de transición  $n \rightarrow \pi^*$  del espectro del grupo carboxílico conforme los orbitales  $n$  en las secuencias poligulurónicas son comprometidos específicamente en la quelación de los iones Calcio.

El modelo de la caja de huevos provee una base convincente para la explicación de estos cambios porque sitúa al ión en la posición correcta para la coordinación con los orbitales  $n$  carboxílicos y en la misma región de simetría espacial que el O-4 y O-5 que normalmente determinan la señal de la banda  $n \rightarrow \pi^*$ .



*Esquema 4. Sección 1. Modelo de la Caja de huevos*





*Esquema 4. Sección 2. Representación esquemática de la asociación de las secuencias poligulurónicas por quelación por Calcio. (Modelo de la caja de huevos).*

## **Técnicas de obtención de los alginatos (alginato de sodio)**

En la producción de compuestos algínicos (ácido algínico y sus sales de sodio, calcio, magnesio; etc.) existen dos alternativas de producción estos son:

- A. Proceso del alginato de calcio
- B. Proceso del ácido algínico.

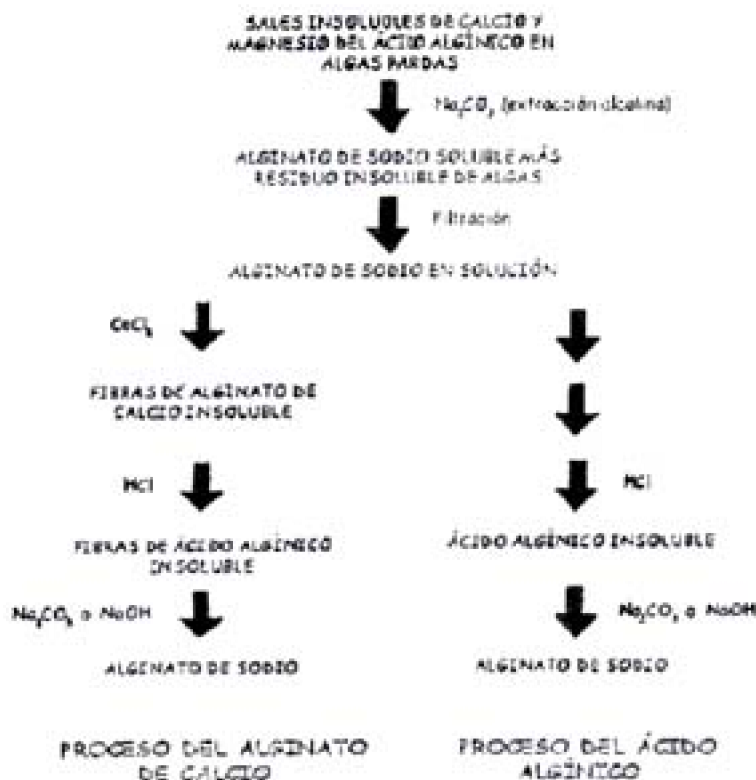
Estos procesos se representan el esquema 5.

Si bien esta descripción se basa en la secuencia de obtención del alginato de sodio, se pueden variar las materias primas a fin de producir cualquier sal del ácido algínico.

En estos procesos existen diferentes condiciones que se deben considerar tales como el pH, la temperatura, etc.

También se debe tener en cuenta, que la necesidad de separar los precipitados gelatinosos los cuales resisten a las operaciones de filtración, centrifugación, dificultando

el proceso.



*Esquema 5. Procesos de obtención del Alginato de Sodio*

El proceso del ácido algínico presenta ciertas dificultades tales como:

- Cuando se hace precipitar el ácido algínico este es difícil de separar pues es una masa gelatinosa, debido a ello se puede tener una pérdida considerable del producto.
- Este gel dificulta los procesos de escurrido y de deshidratación porque tiene gran cantidad de moléculas de agua unidas a su estructura. Debido a ello se usa alcohol como solvente para la conversión a Alginato de Sodio haciendo que los costos de los procesos sean altos.

El proceso del alginato de calcio presenta las siguientes ventajas:

- Se puede precipitar el alginato de calcio en forma de fibras las cuales se pueden separar y blanquear fácilmente.
- Posteriormente el alginato de calcio es convertido a ácido algínico el cual conserva su estructura fibrosa, permitiendo su separación.

## El proceso de biosorción

El descubrimiento y desarrollo de fenómenos de biosorción ha provisto la base para una nueva y amplia biotecnología, la cual ha apuntado a la remoción de metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas usando materiales biológicos<sup>1</sup>.

El fenómeno de biosorción implica al mismo tiempo los fenómenos de adsorción y absorción de cationes de metales pesados por la biomasa de organismos vivos o muertos tales como bacterias<sup>18,19</sup>, algas<sup>20-27</sup>, hongos<sup>28-34</sup>, macrofitas de agua dulce<sup>35</sup>, residuos agrícolas<sup>36</sup>, y muchas clases de polímeros<sup>37</sup>.

La captación del metal ocurre vía acomplejamiento, coordinación, quelación, intercambio iónico, adsorción y/o precipitación inorgánica<sup>40</sup>.

La búsqueda del mejor biosorbente, tanto en la capacidad de sorción como en la selectividad del metal ha sido un esfuerzo continuo en los últimos 22 años.

El interés que hay en la aplicación de técnicas de biosorción para la extracción de iones de metales pesados de los efluentes de aguas residuales es el bajo costo de los materiales biosorbentes y su gran abundancia.

## Algunos biosorbentes utilizados en la remoción de iones de metales pesados

**Algas** : Las algas se utilizan como biosorbente de metales pesados debido a que su pared celular contiene un gran número de grupos funcionales, principalmente carboxílicos. Así pues la biosorción de metales depende por tanto de la protonación o desprotonación de estos grupos carboxílicos, es decir hay una dependencia de la adsorción con el pH.

En el caso de las algas pardas que contienen alginatos en su pared celular se utilizan procesos de pretratamiento de la biomasa a fin de incrementar su estabilidad y limitar la lixiviación del alginato a la solución y el subsecuente bloqueo de las columnas empaquetadas con la biomasa<sup>41</sup>. Para ello se trata la biomasa con Calcio a un pH adecuado.

El decrecimiento de la solubilidad después del tratamiento con Calcio se debe a que hay reacciones de enlace que se llevan a cabo en las moléculas de Alginato y esto permite así la posterior biosorción de los metales de las soluciones<sup>16</sup>.

También se utilizan biomazas no vivas de plantas de agua dulce para biosorber iones metálicos (Macrofitas de agua dulce). El mecanismo de sorción para estos biomateriales es debido principalmente a reacciones de Intercambio Iónico entre los iones metálicos y los intercambiadores fuertemente catiónicos presentes en la superficie de la planta<sup>35</sup>.

**Levaduras** : Se ha utilizado la biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae* en la bioadsorción de iones metálicos como el  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , asimismo la remoción de estos es afectada por el pH<sup>12</sup>.

**Quitosano** : El quitosano (poli-D-glucosamina) es un polímero natural que contiene largas proporciones de funciones amino útiles en la remoción de iones metálicos.

El quitosano es preparado de la quitina constituyente por ejemplo del esqueleto de

los crustáceos por un proceso de N-deacetilación a elevada temperatura en NaOH concentrado.

Se ha experimentado la biosorción de Vanadio IV(cinética y equilibrio) en Quitosano, concluyéndose que el proceso de biosorción está influenciado por el pH, tamaño de partícula y la concentración del ión en la solución<sup>37</sup>.

La capacidad de biosorción de metales de los diferentes biosorbentes es evaluada generalmente con los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich.

El Cuadro 2 resume la máxima capacidad de sorción de algunos biosorbentes y se puede observar que los trabajos más recientes se han llevado a cabo usando organismos macroscópicos; esto es debido a que los contactos sólido-líquido requieren que el biosorbente esté en forma granular. En cambio para que los microorganismos estén en esa forma se necesitaría un proceso de inmovilización usando estireno divinilbenceno o matrices de sílica gel, etc. y los costos de estos procesos son altos. Este problema puede ser evitado usando materiales macroscópicos.

**Cuadro 2. Ejemplos de biosorción de metales en distintos Biosorbentes**

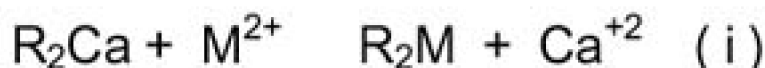
Biosorbente	Metal	Máxima capacidad de biosorción Q <sub>máx</sub> (mg/g)	Referencias
Bacteria			
Bacillus subtilis	Cu	9	(18)
	U	85	(19)
Levadura (biomasa no viva) Saccharomyces cerevisiae	Cd	9	(38)
Fungi (biomasa no viva) Rhizopus arrhizus	U	140	(28)
Microalga (biomasa no viva)			
Chorella vulgaris	Pb	165	(18)
	Au	100	(20)
Macroalga (biomasa no viva) Sargassum natans	Cd	220	(21)
Macrofitas de agua dulce			
Eichhornia crassipes	Cu	23	(35)
Potamogeton lucas	Cu	41	(35)
	Zn	32	(35)
Residuos agrícolas			
Cortezas(no modificadas)	Cu	30	(36)
Cortezas( modificadas)	Cu	50	(36)

## Perlas de alginato de calcio como biosorbente de Cobre (II)

La remoción de Cobre (II) por perlas de alginato de calcio se debe fundamentalmente a

un proceso de Intercambio iónico entre el  $\text{Ca(II)}$  y los iones que están en la solución<sup>42,43</sup>. De esta forma el  $\text{Ca(II)}$  inicialmente unido a la cadena poligulurónica es desplazado por el  $\text{Cu(II)}$  hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en ambas fases<sup>11</sup>.

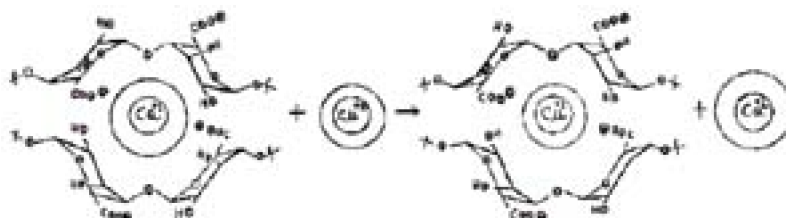
La ecuación ( i ) describe este proceso de Intercambio Iónico Metal / Calcio.



Así mismo estas perlas de alginato de calcio demuestran tener una alta selectividad hacia el cobre aún en presencia de otros cationes<sup>42,43</sup>.

Para explicar este proceso de biosorción se ha propuesto el siguiente modelo:

**Modelo de Intercambio Iónico entre el  $\text{Ca(II)}$  ligado a las cadenas poligulurónicas y el  $\text{Cu(II)}$  en solución.**



## Modelos teóricos para el tratamiento de datos experimentales del proceso de biosorción

En la bibliografía examinada para el estudio de los procesos de biosorción se utiliza ampliamente los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlinch<sup>12,27,34,48,49</sup>.

### MODELO DE LANGMUIR

Este modelo para el caso de la biosorción de iones a partir de soluciones por materiales de origen biológico se expresa a través de la ecuación

$$q = \frac{Q_{\text{máx}} b C_{\text{eq}}}{1 + b C_{\text{eq}}} \quad (1)$$

donde  $q$  se determina por la ecuación por la ecuación

$$q = \frac{(C_{\text{eq}} - C_i)V}{m} \quad (2)$$

$q$  - es la cantidad de ión biosorbido por gramo de biosorbente,  $C_{\text{eq}}$  - es la concentración del ión metálico cuando el sistema de biosorción alcanza el estado de equilibrio termodinámico,  $C_i$  - es la concentración inicial del ión,  $V$  - es el volumen tomado

para realizar la biosorción,  $m$  - es la masa seca del biosorbente.

$Q_{\text{máx}}$  - es la máxima capacidad de biosorción correspondiente a 1g de biosorbente,  $b$  - es la constante de equilibrio correspondiente al proceso de biosorción, esta constante determina la afinidad entre el ión metálico y los sitios activos en el biosorbente.

Para el tratamiento de los datos experimentales se utiliza la forma lineal del modelo de adsorción de Langmuir, la cual se expresa a través de la ecuación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{máx}}} + \frac{1}{bQ_{\text{máx}}} \times \frac{1}{C_{\text{eq}}} \quad (3)$$

### MODELO DE FREUNDLINCH

Para el caso de la biosorción de metales pesados, el modelo de adsorción de Freundlinch se expresa a través de la ecuación:

$$q = K C_{\text{eq}}^n \quad (4)$$

$q$  - es la cantidad del ión biosorbido por gramo de biosorbente y se determina de acuerdo a la ecuación (2),  $C_{\text{eq}}$  - es la concentración del ión metálico en el equilibrio,  $K$  - es una constante que depende de la temperatura y de la naturaleza del biosorbente y el ión metálico,

$n$  - expresa la dependencia matemática de la cantidad de sustancia biosorbida con respecto a la concentración en el equilibrio.

Para el tratamiento de datos experimentales se utiliza la forma lineal de la ecuación de Freundlinch.

$$\ln q = \ln K + n \ln C_{\text{eq}} \quad (5)$$

## Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso reversible en el cual se intercambian iones entre un líquido y un sólido. Generalmente se observa la Regla de equilibrio de masa: tantos iones salen de la superficie del adsorbente como tantos iones son atrapados en él.

El adsorbente es llamado intercambiador iónico y no sufre cambios sustanciales durante el proceso.

Algunas sustancias inorgánicas complejas pueden funcionar como intercambiadores iónicos pero generalmente se emplean polímeros insolubles en agua (resinas de

intercambio iónico).

Estos polímeros se sintetizan con determinadas características de tal manera que puedan intercambiar cationes o aniones.

A las resinas que intercambian cationes se les llama Resinas catiónicas y a los que intercambian aniones Resinas aniónicas.

## **Síntesis de las resinas de intercambio iónico**

---

La mayor parte de los materiales de esferas de Intercambio Iónico se fabrican usando un proceso de polimerización en suspensión. Por ejemplo cuando se utiliza estireno y divinilbenceno (DVB) en suspensión, el divinilbenceno es un agente entrecruzante que le proporciona a las esferas su fortaleza física y las vuelve insolubles en el agua. Las esferas de poliestireno-DVB necesitan ser químicamente activadas para funcionar como material de intercambio iónico.

Los grupos activados son ligados para proporcionarle funcionalidad química a la esfera. Cada grupo activo posee una carga eléctrica fija, la cual es balanceada por un número equivalente de iones de carga opuesta, los cuales tienen la posibilidad de intercambiarse con otros iones de la misma carga.

Las resinas catiónicas se forman tratando a las esferas con ácido sulfúrico concentrado (proceso de sulfonación) para formar grupos sulfónicos permanentes de carga negativa a través de las esferas.

Las resinas aniónicas fuertes se activan en un proceso de dos pasos que consiste en la clorometilación seguida de la aminación.

Este proceso de dos pasos comienza con el mismo material de estireno/DVB que se usa para las resinas catiónicas. La única diferencia es que la cantidad de DVB que se utiliza es menor para permitir una resina más porosa.

El primer paso de la reacción es el enlace del grupo clorometilo a cada uno de los anillos de benceno en la estructura de la esfera. Este material plástico intermedio clorometilizado debe reaccionar con una amina en un proceso conocido como aminación.

El tipo de amina utilizada determina la funcionalidad de la resina. Una amina comúnmente utilizada es la Trimetilamina (TMA) generando un intercambiador fuertemente básico Tipo1.

El uso de la dimetiletanolamina (DMEA) producirá una resina aniónica del Tipo 2.

### **4.3.2 Tipos de resinas de intercambio iónico**

---

#### **Resinas catiónicas de ácido fuerte :**

Las resinas catiónicas fuertemente ácidas deben su función a los grupos ácidos sulfónicos. Estos intercambiadores catiónicos de ácido fuerte funcionan a cualquier pH, actúan sobre todas las sales y requieren una cantidad considerable de regenerante.

Estas resinas se escogen para casi todas las aplicaciones de suavizado, como primera unidad de un desmineralizador de dos lechos o como componente catiónico de un lecho mixto.

### **Resinas catiónicas de ácido débil :**

Las resinas catiónicas débilmente ácidas están formadas por grupos carboxílicos como sitios activos de intercambio. Esta resina es muy eficiente ya que es regenerada con casi el 100 % de la cantidad estequiométrica de ácido, comparado con el 200 % a 300 % requerido por los cationes de ácido fuerte.

Las resinas catiónicas débiles están sujetas a una menor capacidad por aumento en la velocidad de flujo, temperaturas bajas y una proporción entre la dureza y la alcalinidad menor de 1.0.

Se usa eficientemente en combinación con una resina catiónica de ácido fuerte que funciona en forma de hidrógeno, ya sea en lecho separado o estratificado, en ambos casos el disolvente se pone en contacto con la resina catiónica de ácido débil donde se eliminan los cationes asociados con la alcalinidad; los cationes restantes son eliminados por la resina catiónica de ácido fuerte.

La resina catiónica de ácido débil es regenerada con el ácido de desecho de la unidad de ácido fuerte.

### **Resinas aniónicas de base fuerte :**

Las resinas aniónicas de base fuerte derivan su funcionalidad de los sitios de intercambio de amonio cuaternario.

Los dos grupos principales de resinas aniónicas de base fuerte son del tipo 1 y tipo 2, dependiendo del tipo de amina utilizada en el proceso de activación química.

Químicamente los dos tipos de resina difieren en el tipo de especie de sitios activos de intercambio de amonio cuaternario que exhiben: Los sitios del tipo 1 tienen tres grupos metilo, en los del tipo 2 un grupo de etanol reemplaza a uno de los grupos metilo.

Las resinas de tipo 1 son adecuadas para la eliminación total de aniones en todas las aguas. Son más difíciles de regenerar y se hinchan más al pasar de la forma de cloruro a la de hidróxido que las del tipo 2. Además son más resistentes a altas temperaturas y deben ser usadas en aguas de alta alcalinidad y alto contenido de silicio.

Las resinas de tipo 2 tiene la propiedad de eliminar a todos los aniones, pero son menos efectivas en eliminar silicio y dióxido de carbono de las aguas donde estos ácidos débiles constituyen más del 30% del total de aniones.

Los aniones de tipo 2 brindan mejores resultados en aguas que contienen predominantemente ácidos minerales libres.

### **Resinas aniónicas de base débil :**

Estas resinas contienen el grupo funcional de poliamina que actúa como adsorbente de ácido, eliminando los ácidos fuertes de la corriente del efluente de cationes.

Esta resina débilmente ionizada es regenerada eficientemente por cantidades estequiométricas de bases (NaOH), que restauran los sitios de intercambio en forma de



base libre.

El paso de regeneración es esencialmente una neutralización de los ácidos fuertes que son adsorbidos en la resina.

## Estructura física y química de las resinas

---

Es indispensable que las esferas de intercambio iónico sean insolubles con el medio, tengan un tamaño adecuado de esfera y posean resistencia a las fracturas.

El hinchamiento y contracción de la esfera de la resina durante el agotamiento y regeneración no debe causar la deformación de las esferas; además los sitios activos deben estar ligados a la esfera.

Las resinas de intercambio iónico pueden ser fabricadas en una de dos estructuras físicas: gelatinosa o macroporosa.

Si son resinas gelatinosas están formadas de polímeros homogéneos entrecruzados y son las que comúnmente se comercializan. Éstas tienen sitios activos de intercambio distribuidos de manera pareja a través de la esfera. Por ejemplo: la cantidad de entrecruzamiento de DVB que se utiliza en la síntesis de una esfera determina su fortaleza relativa.

La resina que se usa para la suavización es catiónica de ácido fuerte y está constituida de un material gelatinoso de 8% de DVB.

Las resinas macroporosas poseen grandes poros que permiten el acceso a sitios interiores de intercambio y son conocidas como resinas macromoleculares o de poros fijos. Estas resinas son fabricadas a través de un proceso que deja una red de vías a través de la esfera.

Sin embargo estas resinas tienen una menor capacidad de intercambio porque las esferas poseen una menor cantidad de centros activos.

## Selectividad de las resinas

---

La selectividad de las resinas de intercambio iónico es influenciada por las propiedades de la esfera, los iones intercambiados y la solución.

Una esfera con un alto contenido de humedad tiene alta porosidad y los grupos activos se hallan más separados unos de otros.

Las resinas de Intercambio Iónico tienen una mayor selectividad hacia los iones de mayor valencia y entre los iones con una misma carga el de mayor número atómico es el que tiene mayor afinidad.

Estas relaciones de afinidad se revierten en soluciones concentradas es por ello que se regeneran las resinas agotadas.

Una resina catiónica agotada que se usa para suavizar se encuentra por lo general en forma de Calcio o Magnesio; la resina es restaurada a la forma de sodio introduciendo

una solución al 10% de NaCl; esta solución se encuentra lo suficientemente concentrada como para revertir la selectividad.

El Cuadro 3 muestra la aplicación de algunas resinas comerciales.

**Cuadro 3. Las resinas y sus aplicaciones comunes de reducción/remoción**

Problema	Resina	Regenerante
Alcalinidad	ABF II	NaCl o KCl
Arsénico	ABF I	NaCl o KCl
Cianuro	ABF I	NaCl o KCl
Cobre	CAF	NaCl o KCl
Hierro	CAF	NaCl o KCl
Nitrato	ABF II	NaCl o KCl
Selenio	ABF I	NaCl o KCl
Radio	CAF	NaCl o KCl
Sulfatos	ABF II	NaCl o KCl
Uranio	ABF II	NaCl o KCl
Fluoruro	ABF II	NaCl o KCl

Las resinas de intercambio iónico pueden tener diferentes usos incluyendo la suavización, desalcalinización, desmineralización, eliminación de nitratos, control de la contaminación, etc.

La selección de resinas apropiadas para aplicaciones específicas se determina a través del análisis del agua de alimentación y la calidad del efluente que se desea descontaminar.

## Cinética de las reacciones de intercambio iónico

---

La cinética de las reacciones de intercambio iónico depende de varios factores:

- La concentración de la solución a tratar; las soluciones de altas concentraciones pueden acelerar la velocidad de la reacción de intercambio iónico.
- El tamaño de los iones que se intercambian también influye en la cinética de intercambio iónico. Por otro lado la cinética depende también del tamaño de los poros de la estructura de la resina.
- El tamaño de la esfera influye en la cinética de Intercambio Iónico; esferas más pequeñas presentan una vía de difusión menor hacia los sitios activos.
- La temperatura; una mayor temperatura puede acelerar las reacciones químicas.
- La forma iónica de los sitios de intercambio y la fortaleza de los sitios de intercambio.

La cinética de Intercambio iónico es controlada por procesos de difusión:

1. Transporte del ión del metal de la solución hacia la capa límite que rodea a la perla de intercambio iónico.

2. Transporte del metal a través de la capa límite hacia la superficie de la perla de intercambio iónico.

3. Transferencia de ión metálico de la superficie de la perla hacia la parte interna de la partícula.

4. Retención del ión metálico en los sitios activos.

5. Difusión del calor en la solución.

6. Difusión del calor en la partícula.

Por este motivo se han estudiado varios modelos de difusión (externo o intraparticular) o fenómenos combinados



# Materiales y métodos

## Reactivos, materiales y equipos

### Reactivos

#### Sales

- Alginato de Sodio : Alta viscosidad. CIATEX.
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : Grado Analítico. LABORAT GMBH.
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  : Grado Analítico. MALLINCKRODT.
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (cristales) : Grado Analítico. MALLINCKRODT.

#### Ácidos

- Ácido Clorhídrico fumante 37% p.a Iso. Merck
- Ácido Nítrico 65% p.a Iso. Merck

#### Bases

- $\text{NH}_4\text{OH}$  30 % w/w : Grado Analítico. J,T BAKER RV

- NaOH en lentejas : Grado Analítico. MALLINCKRODT.

### **Materiales**

- Jeringa para goteo (1mm diámetro interno).
- Pipetas volumétricas de 0.5mL, 1mL, 2mL, 5mL, 10mL, 20mL
- Pipetas graduadas de 1mL y 10mL
- Fiolas de 50 mL, 100mL, 200mL, 500mL y 1000mL
- Vasos de precipitado(Pyrex) de 100mL, 400mL, 500mL, 1000mL y 2000mL
- Probetas graduadas de 10mL, 100mL
- Erlenmeyers de 125 mL
- Baguetas
- Lunas de reloj
- Placas Petri
- Embudos
- 2 Columnas de vidrio de 1.2 cm de diámetro
- Lana de vidrio
- Envoltura de polietileno
- Papel aluminio
- Papel de filtro sin cenizas
- Cocinilla eléctrica
- Cronómetro
- Termómetro 150 °C
- Soporte para embudos y columnas
- Microgotero 60 ug

### **Equipos**

- Agitador “ Orbit Shaker” Modelo N<sup>o</sup> 3521 Serie N<sup>o</sup> 0388-0082 240 V Lab-Line Instruments 0-4 x 100 RPM
- Agitador magnético CAT Tipo : MG.1 540 W SN : 125592 1400 RPM
- PH-meter Modelo 211 Hanna Instruments Electrodo mixto: Vidrio-Ag/AgCl
- Termostato Arms 350 °C
- Espectrofotómetro visible “Spectronic 20 Genesys” USA, CAT 4000114 Voltios 100-240 Lámpara: Tungsteno-halógeno Celdas: Cuarzo 1cm trayectoria
- Balanza analítica 0.0001g
- Foco de 200 Watts

## Métodos

Soluciones de metales: Las sales usadas en la preparación de las soluciones fueron de grado analítico:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . El pH del medio se ajustó usando NaOH y HCl(ac) grado reactivo y QP respectivamente. Las muestras se conservaron con  $\text{HNO}_3$  (1:1) QP y para analizar las muestras se acomplejó con  $\text{NH}_3$  acuoso (se utilizó  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% w/v).

### Preparación de las perlas esféricas de alginato de calcio

Se utilizó la sal de alginato de sodio de alto peso molecular de la firma comercial CIATEX.

El hidrogel de alginato de sodio al 3% se preparó disolviendo este compuesto en agua desionizada a  $80^\circ\text{C}$ . Las perlas esféricas de Alginato de Calcio se obtuvieron goteando con una jeringa de 1mm de diámetro interno la solución de alginato de sodio al 3% sobre una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.1721 M que estaba en agitación constante a 300rpm; tal como se muestra en la Figura 1.

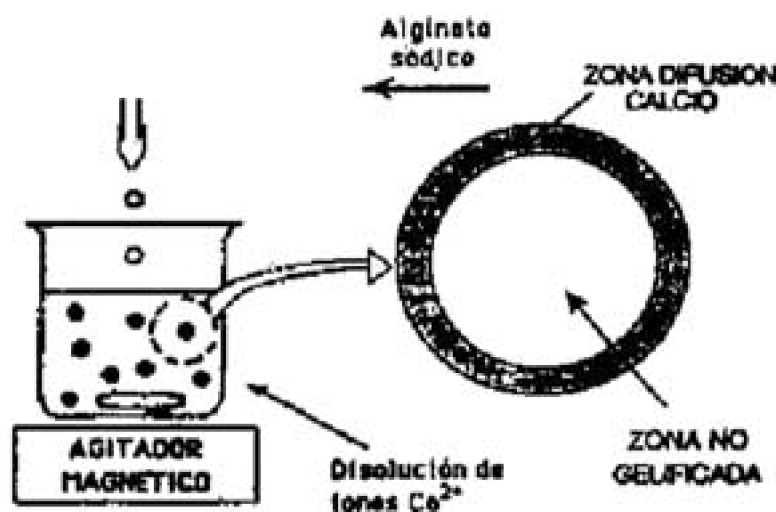


FIG. 1 Sistema para la preparación de las perlas de Alginato de Calcio

Las perlas se forman gracias a un proceso de gelificación brusca debido a la formación del alginato de calcio, el cual es insoluble en un medio acuoso. La técnica permite obtener perlas esféricas de iguales dimensiones.

Durante el proceso de obtención, las perlas quedaban suspendidas en la solución debido a la gran tensión superficial del gel. Después del proceso de obtención de las perlas, éstas se dejaron agitando durante 24 horas en la misma solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Este tiempo es suficiente para que el  $\text{Ca}^{+2}$  se difunda hacia la parte interna de las perlas y forme mallas estructurales, las cuales les dan una alta resistencia mecánica y

capacidad de retención de iones de metales pesados. Las perlas obtenidas se muestran en la Figura 2.



*FIG. 2 Perlas de Alginato de Calcio (Húmedas)*

Después del citado tiempo se lavaron las perlas varias veces con agua desionizada y se secaron utilizando una fuente luminosa de calor (Foco de 200 W) hasta que se alcanzó un peso constante. Estas perlas secas de alginato de calcio se usaron para todos los experimentos realizados en batch, cinética, y flujo continuo.

Las perlas húmedas de alginato de calcio, las cuales después de obtenidas y lavadas se pasaron por aire caliente para eliminar el agua exterior, se usaron en pruebas de biosorción, cinética de biosorción y en una columna de intercambio iónico. Estas pruebas se realizaron con la finalidad de determinar la capacidad de biosorción de Cu (II) de las perlas húmedas.

### Caracterización de las perlas de alginato de calcio

---

El diámetro de las perlas secas y húmedas de alginato de calcio se midió con un Bernier. El diámetro de las perlas secas fue de 1mm y el diámetro de las perlas húmedas fue de 3.5 mm. Las perlas tenían forma esférica y presentaban una consistencia dura y una superficie lisa. Las perlas húmedas eran de color blanco y las secas de color pardo.

### Estudio de la biosorción de Cu (II) por perlas de alginato de calcio

---

#### Análisis de Cobre (II) en las muestras

La concentración de Cobre(II) en las soluciones se determinó por el Método de Espectrofotometría visible, midiendo la absorbancia del complejo azul de Cu(II) con  $\text{NH}_3$  acuoso ( $\text{NH}_4\text{OH}$  30%)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  a 615nm en un Espectrofotómetro visible Spectronic



20 Genesys y obteniendo su concentración con la curva de calibración del Cu(II). El pH de las muestras se midió con un pH meter. Figura 3



*FIG. 3 Medida de la concentración de Cu (II) en las muestras antes y después de los procesos de biosorción, mediante el Espectrofotómetro visible.*

Se calibró el Espectrofotómetro visible con la solución de  $\text{CoCl}_2$  22g/L en HCl 1%. Figura 4.

La curva de calibración 1 para el Cobre, se usó para la Cinética de biosorción de Cu(II) por perlas húmedas de alginato de calcio. Figura 5.

La curva de Calibración 2 para el Cobre, se usó para la Cinética de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio. Figura 6.

La curva de Calibración 3 para el Cobre, se usó para los demás experimentos en batch y en columna. Figura 7.

Las celdas usadas fueron de cuarzo con una longitud de la trayectoria de 1cm. La lámpara del Espectrofotómetro visible es de Tungsteno-halógeno.

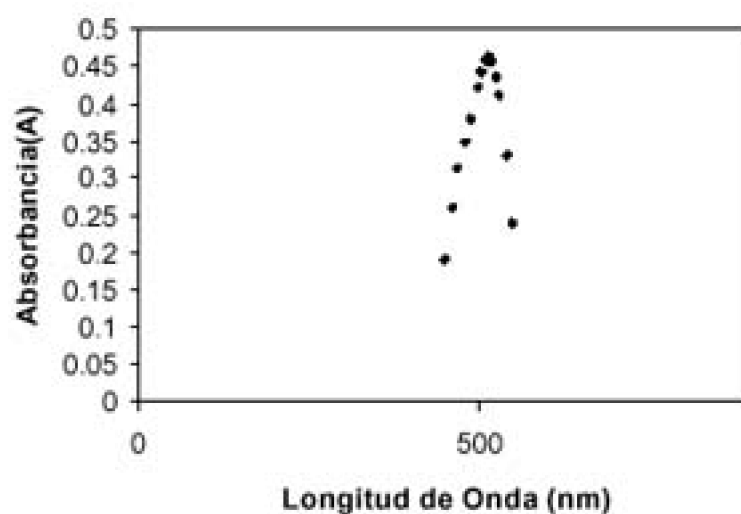


FIG. 4 Curva de Calibración del Espectrofotómetro visible Spectronic 20 Génesis con CoCl<sub>2</sub> (HCL 1%).

Amáx=514 nm

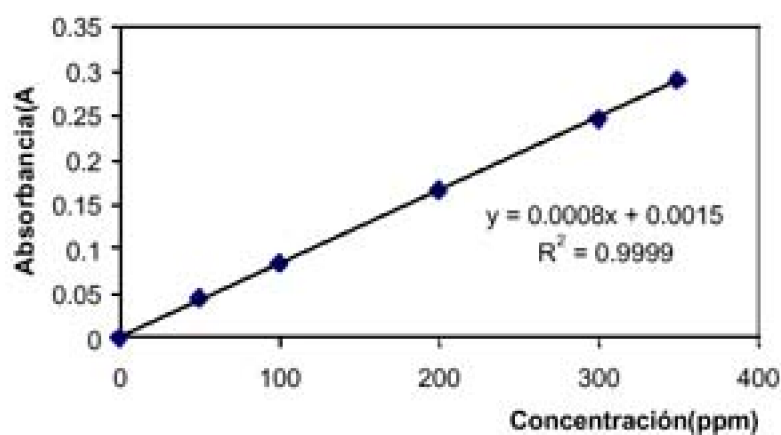


FIG. 5 Curva de Calibración 1 del Cu (II)

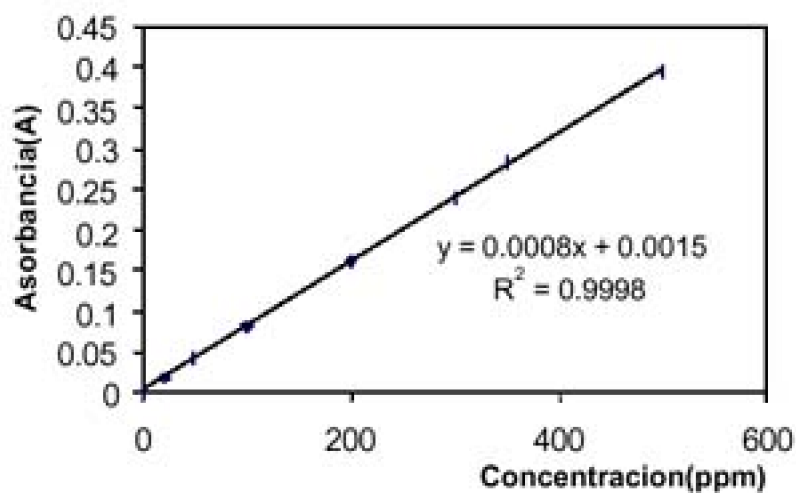


FIG. 6 Curva de Calibración 2 del Cu (II)

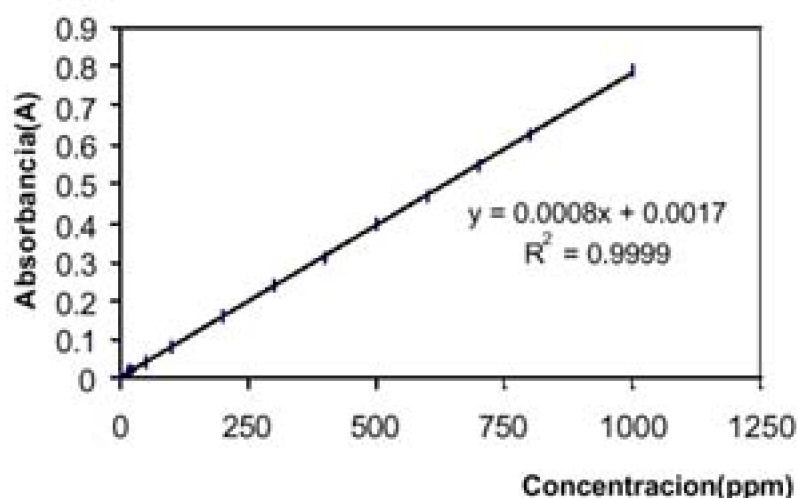


FIG. 7 Curva de Calibración 3 del Cu (II)

### **Efecto del pH en la biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio (secas)**

Para determinar el efecto del pH en la biosorción de Cu(II) por las perlas de alginato de calcio (secas), se siguió el siguiente procedimiento:

- Se preparó una solución de Cu(II) de 1000 mg/L. A partir de esta solución se prepararon cinco soluciones de Cu(II) de 300 mg/L.
- Los pH de estas soluciones se ajustaron secuencialmente a 2.17, 3.1, 4.07, 5.06 y 6.1.
- De las soluciones anteriores se tomaron 50 mL y se colocaron secuencialmente en cinco erlenmeyers, a los cuales se agregó 0.4 g de perlas secas de alginato de calcio.
- Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas (190 rpm).
- Finalizado el proceso de biosorción se separó el biosorbente mediante filtración y se midió el pH final de las soluciones.
- La concentración de Cu(II) en las muestras antes y después del proceso de biosorción, se midió mediante el método espectrofotométrico visible.
- Con los resultados se determinó el rango óptimo de pH para la remoción de Cu(II). Ver Figura 8 y Figura 9.

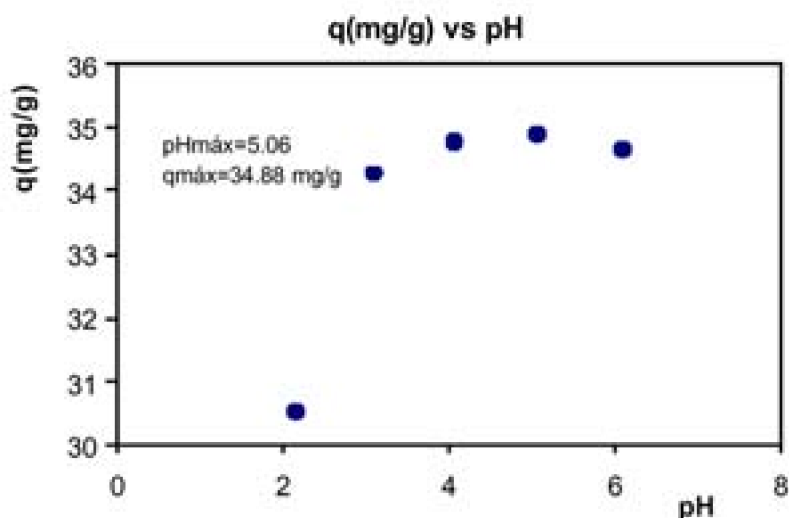


FIG. 8 Efecto del pH en la biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio (secas). De tamaño de partícula de 1mm. Concentración inicial de Cu(II) de 300mg/L 24 h de agitación, 0.4 gramos de biosorbente, vol. solución 0.05 L.

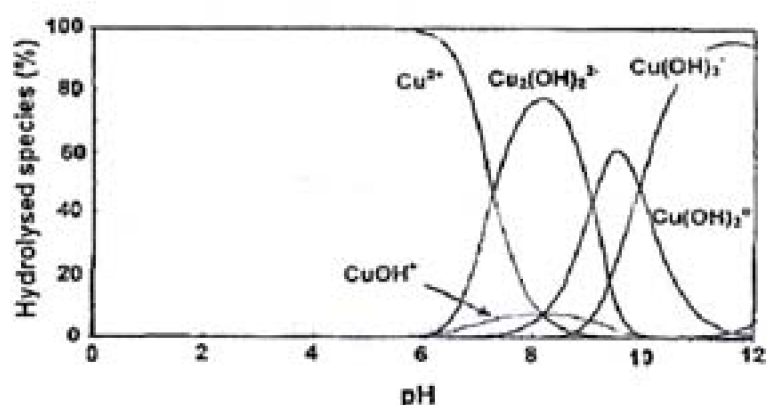


FIG. 9 Diagrama de concentración de especies de Cobre en solución acuosa. Concentración de Cobre:  $1 \times 10^{-4}$  M (6.3 mg/L) Datos de Equilibrio, tomados de Baes y Mesmer ( 45 ).

### Estudio de la Cinética del proceso de biosorción

Este estudio permite determinar la velocidad de biosorción y el tiempo en el que el sistema de biosorción alcanza el estado de equilibrio. Con esta finalidad se realizó el siguiente experimento:

- Se preparó 1L de solución de Cu(II) de 300 mg/L ajustando el pH a 5. Este pH es el óptimo para el proceso de biosorción (Ver Figura 8).
- La solución se colocó en un agitador magnético a 700 rpm ( $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). A esta solución en agitación constante se le agregó 5 g de perlas secas de alginato de calcio.
- Para determinar la variación de la concentración de Cu(II) a medida que transcurre el tiempo, periódicamente se extrajo 10 mL de la solución a diferentes tiempos. Este procedimiento se muestra en la Tabla 7 del Apéndice.

La concentración de Cu(II) en las muestras antes y después del proceso de biosorción se midió mediante el método espectrofotométrico visible. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.

Este mismo procedimiento se llevó a cabo para las perlas húmedas de alginato de calcio. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 10.

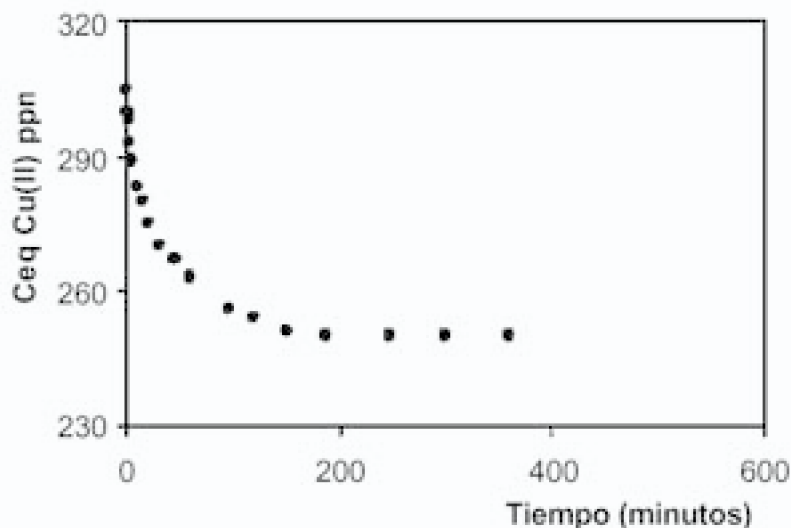


FIG. 10 Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas húmedas de alginato de calcio

Ceq de Cu (II) vs tiempo

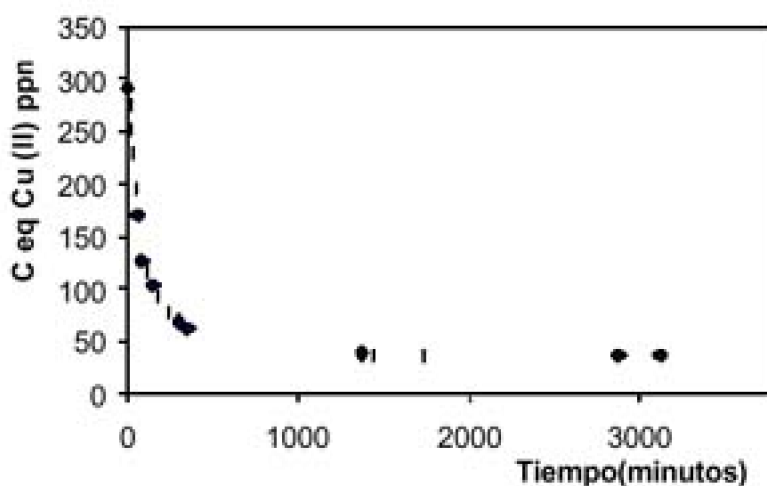


FIG. 11 Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio

Ceq Cu (II) vs Tiempo

### **Experimentos en Batch**

Estos experimentos se llevaron a cabo con el propósito de determinar los parámetros óptimos del proceso de biosorción tales como: Peso óptimo del biosorbente, máxima capacidad de biosorción de Cu(II) ( $Q_{\text{máx}}$ ) y agitación.

Con este fin se realizó el siguiente procedimiento:

**A . Biosorción del Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio en función del peso del biosorbente a diferentes concentraciones iniciales de Cu(II)**

- Se preparó cuatro soluciones de Cu(II) de 500 mL cuyas concentraciones fueron: 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L y 600 mg/L.
- El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5.0.
- De la solución de Cu(II) de 200mg/L se tomó seis alícuotas de 50mL las cuales se colocaron en seis erlenmeyers. Después a los erlenmeyers se les agregó secuencialmente las cantidades de biosorbente de 0.1 g, 0.1667 g, 0.25 g, 0.3333 g, 0.5 g y 0.6667 g.
- Este mismo procedimiento se siguió para las soluciones de Cu(II) de 300 mg/L, 400 mg/L y 600 mg/L.
- Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas(190 rpm) a la temperatura de  $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Figura 12.
- Finalizado el proceso de biosorción se separó el biosorbente mediante filtración y se midió el pH final de las soluciones. Las perlas de alginato con Cobre(II) se muestran en la Figura 13.
- La concentración de Cu(II) en las muestras antes y después del proceso de biosorción se determinó mediante el método espectrofotométrico visible.
- Los datos experimentales obtenidos se muestran en la Figura 14. En esta figura se tiene diferentes isotermas de biosorción de Cu(II) en función del peso del biosorbente.

**B. Biosorción de Cu(II) en función de la concentración en equilibrio a un peso fijo del biosorbente**

- Se preparó seis soluciones de Cu(II) de 500mL cuyas concentraciones fueron: 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L.
- El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5.0.
- De cada solución se tomó una alícuota de 50 mL y se colocó secuencialmente en seis erlenmeyers, a los cuales se les añadió 0.25g de las perlas secas de alginato de calcio.
- Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas(190 rpm) a la temperatura de  $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Figura 12.
- Finalizado el proceso de biosorción se separó el biosorbente mediante filtración y se midió el pH final de las soluciones. Las perlas de alginato con Cu(II) se muestran en la Figura 13.
- Las concentraciones de Cu(II) en las muestras antes y después del proceso de biosorción se determinó mediante el método espectrofotométrico visible.
- Los datos experimentales obtenidos se muestran en la Figura 15. En esta figura se tiene la isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio en función de la concentración en el equilibrio.



FIG.12 Proceso de biosorción de  $\text{Cu(II)}$  por perlas de alginato de calcio (secas). Proceso Batch



FIG. 13 Perlas de alginato de calcio después del proceso de remoción de  $\text{Cu(II)}$ . Izq.  $\text{Cu(II)}$  biosorbido por perlas húmedas de alginato de calcio (Alg-Cu). Der.  $\text{Cu(II)}$  biosorbido por perlas secas de alginato de calcio (Alg-Cu).

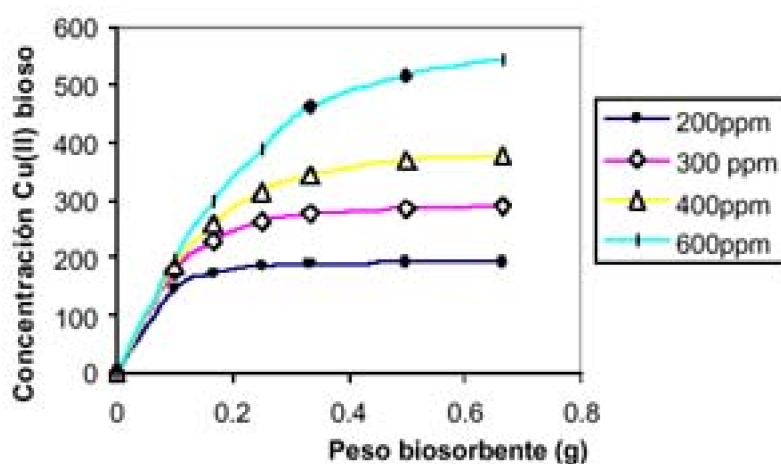


FIG. 14 Isotherma de biosorción de Cu (II) por perlas secas de Alg-Ca  $Cu(II)_{bisor} = f(Peso_{biosorbente})$

Concentración de Cu(II) biosorbido vs Peso biosorbente (g)

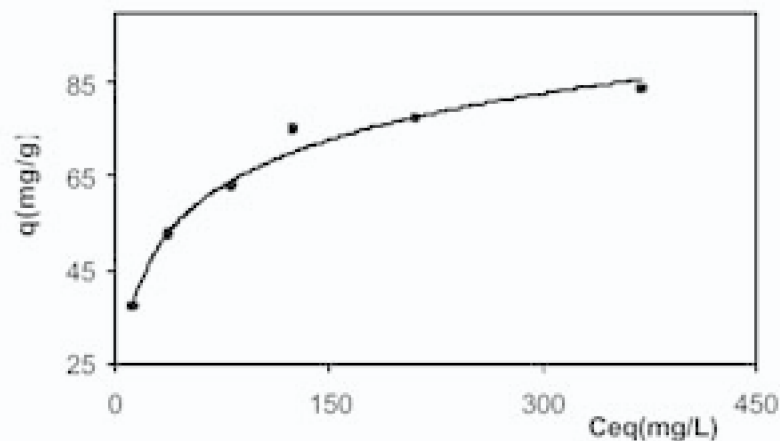


FIG. 15 Isotherma de biosorción de Cu(II) por perlas secas de Alg-Ca ( $pH_{inicial} 5.02 \pm 0.2$ )

$q(mg/g)$  vs  $Ceq(mg/L)$

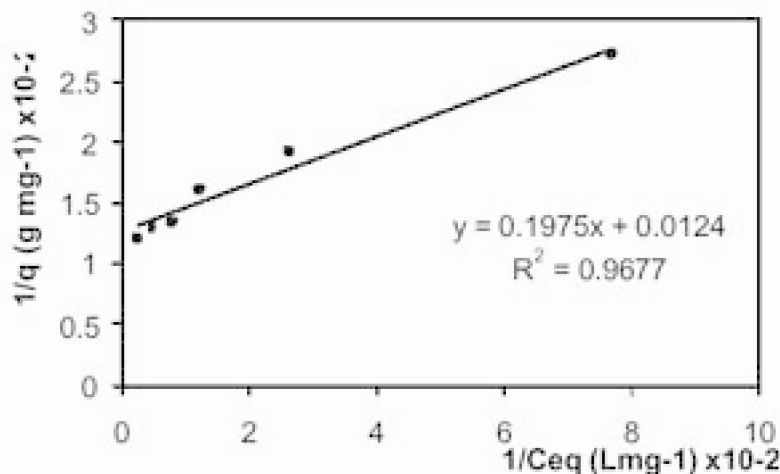


FIG. 16 Forma lineal de la ecuación de Langmuir correspondiente a la Isotherma de la



Figura 15

1/q vs 1/Ceq

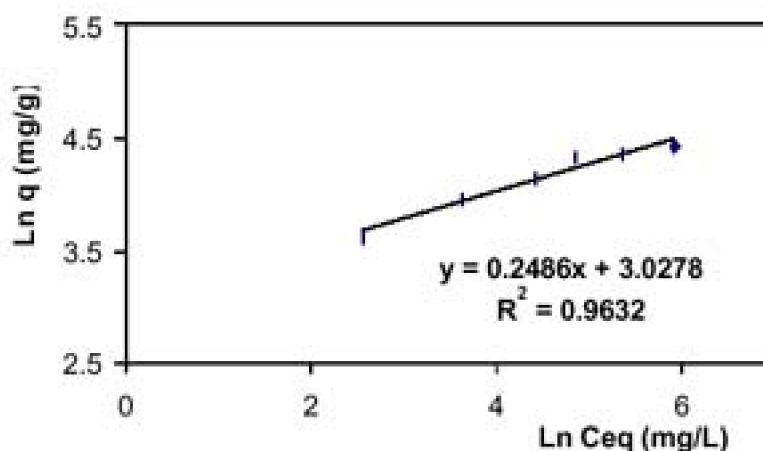


FIG. 17 Forma lineal de la ecuación de Freundlinch correspondiente a la Isoterma de la Figura 15.

Lnq vs LnCeq

#### **Experimentos de flujo continuo:**

Los estudios de biosorción de Cu(II) en columna de lecho empaquetado se llevaron a cabo en dos columnas separadas, una con perlas secas de Alginato de Calcio y otra con perlas húmedas.

##### **A. Columna con perlas secas de Alginato de Calcio**

En este caso se usó una columna cilíndrica de 1.2 cm de diámetro con 3.0 g de perlas secas de alginato de calcio (tamaño de partícula de 1mm). Estas perlas se dejaron remojando en una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.05 M por 42 horas previas al experimento para evitar la presión que se crea en la columna debido al hinchamiento de las perlas secas.

Las perlas empaquetadas en la columna alcanzaban una altura de 6.6cm y el volumen del lecho fue de 0.0075 L.

El ciclo de biosorción se realizó con 2.175 L de una solución de Cu(II) de 300 mg/L y pH 5.02. El flujo usado (Q) fue de 3 mL/min ó 0.4 volumen de lecho/min.

Las muestras de la solución que salía de la columna se recolectaban secuencialmente para determinar la variación de la concentración de Cu(II). Este procedimiento se muestra en la Tabla 15 del Apéndice.

La Figura 18 muestra la variación de la concentración relativa  $C/C_0$  con respecto al volumen de la solución que pasa a través del lecho empaquetado con perlas secas de alginato de calcio.

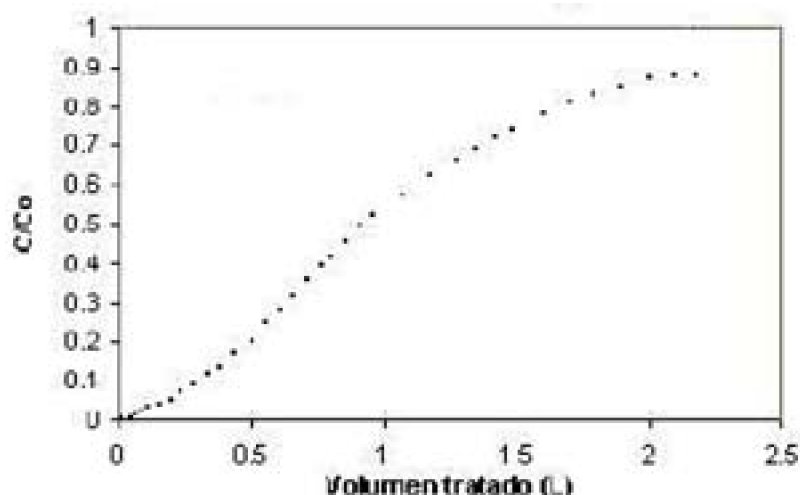


FIG. 18 Curva de biosorción en Columna de lecho empacado: Cu(II) biosorbido por perlas secas de alginato de calcio. Tamaño de partícula 1 mm.  $Q = 3 \text{ mL/min}$ ,  $V_{\text{solución}} = 2.175 \text{ L}$ ,  $300 \text{ mg/L Cu (II)}$ ,  $\text{pH } 5.02$ .

$C/C_0$  vs Volumen tratado (L)

### B. Columna con perlas húmedas de Alginato de Calcio

En este caso se usó una columna cilíndrica de 1.2 cm de diámetro. El biosorbente usado fue las perlas húmedas de alginato de calcio (6 g), con un tamaño de partícula de 3.5 mm.

Las perlas empaquetadas en la columna lograban una altura de 11 cm y el volumen del lecho fue de 0.0124 L.

El ciclo de biosorción se realizó con 0.854 L de una solución de Cu(II) de 100 mg/L y pH 5.02. El flujo usado ( $Q$ ) fue de 9 mL/min ó 0.723 volumen de lecho /min.

Las muestras de la solución que salía de la columna se recolectaban secuencialmente para determinar la variación de la concentración de Cu(II). Este procedimiento se muestra en la Tabla 16 del Apéndice.

La Figura 19 muestra la variación de la concentración relativa  $C/C_0$  con respecto al volumen de la solución que pasa a través del lecho empacado con perlas húmedas de alginato de calcio.

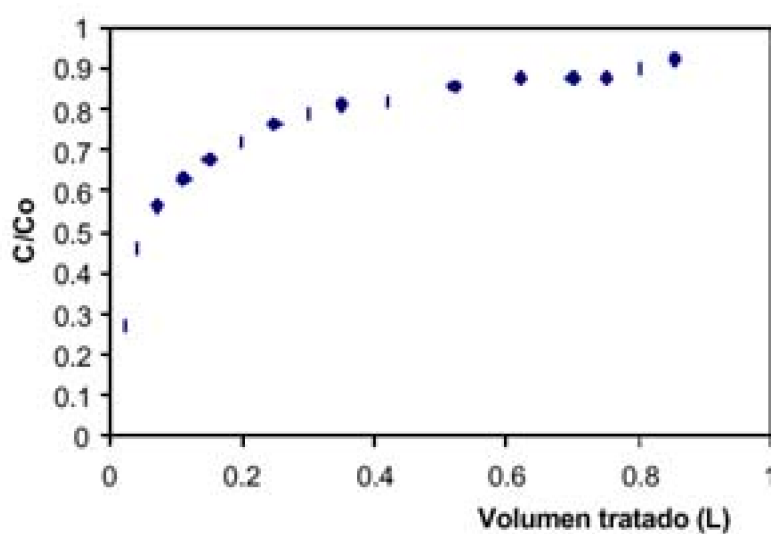


FIG. 19 Curva de biosorción en Columna de lecho empaquetado: Cu(II) biosorbido por perlas húmedas de alginato de calcio. Tamaño de partícula 3.5 mm.  $Q=9\text{ ml/min}$ ,  $V_{\text{solución}}=0.854\text{ L}$ ,  $100\text{ mg/L Cu(II)}$ ,  $\text{pH } 5.02$ .

C/Co vs Volumen tratado (L)

La ilustración de los Sistemas de Columna de lecho empaquetado se muestran en las Figuras 20 y Figuras 21.



*FIG. 20 Sistema para la biosorción de Cu(II) en Columna de lecho empacado con perlas secas de alginato de calcio. Flujo continuo.*



*FIG. 21 Sistema para la biosorción de Cu(II) en Columna de lecho empaquetado con perlas húmedas de alginato de calcio. Flujo continuo.*

Las columnas de lecho empaquetado con perlas de alginato de calcio después del proceso de biosorción de Cu(II) se muestran en la Figura 22.



*FIG. 22 Columnas de lecho empaquetado con perlas de alginato de calcio después del proceso de remoción de Cu (II). Izq. Cu (II) biosorbido por perlas húmedas de alginato de calcio(Alg-Cu). Der. Cu(II) biosorbido por perlas secas de alginato de calcio(Alg-Cu).*

## Resultados y discusión de resultados

### **A. El efecto del pH en la biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio (secas)**

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos y que se muestran en la Figura 8, se deduce que el rango de pH óptimo para el proceso de biosorción se encuentra entre 4.5 y 5.1. Este resultado concuerda con los obtenidos por otros investigadores<sup>11,12</sup> y se explica porque en este rango de pH el Cu(II) se encuentra sólo como ión Cu(II) y es más fácil que se fije en los sitios activos de sorción del biopolímero de alginato de calcio que tienen carga negativa (COO<sup>-</sup>); fuera de este rango de acuerdo a la Figura 9, el Cobre forma diferentes compuestos iónicos (carga positiva, negativa y neutra). Por ejemplo entre el rango de 6 a 12 forma compuestos iónicos de carga negativa, neutra y positiva.

El decrecimiento en la capacidad de biosorción a valores de pH (2-3) se debe a que los iones H<sup>+</sup> que están presentes en alta concentración compiten con los iones Cu(II) por los sitios activos de enlace en el biosorbente.

### **B. Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas secas y húmedas de alginato de calcio**

Los datos cinéticos del proceso de biosorción de Cu(II) por las perlas húmedas y secas de Alginato de Calcio se muestran en las Figuras 10 y 11. De la comparación de las Figuras 10 y 11 se determina que la velocidad de biosorción de Cu(II) por perlas húmedas de alginato de calcio es de 0.602 ppm/min y es menor que la velocidad de biosorción de Cu(II) por perlas secas la cual es de 2.711 ppm/min. Esta diferencia se explica porque las perlas húmedas tienen un mayor tamaño y contienen gran cantidad de

agua en su interior, la cual dificulta el proceso de biosorción. Mientras que las perlas secas de alginato de calcio tienen un tamaño más pequeño y presentan una vía de difusión más corta hacia los sitios activos presentes en la esfera y facilitan el proceso de biosorción de Cu(II).

De acuerdo a la Figura 10 se determina que las perlas húmedas de alginato de calcio se saturan a las 3 horas del inicio del proceso de biosorción de Cu(II) y sólo logran un porcentaje de remoción del 18.03%.

En cambio las perlas secas de alginato de calcio, Figura 11, se saturan a las 24 horas de iniciado el proceso de biosorción de Cu(II) y logran un porcentaje de remoción del 87.79%; esto se debe a que en la estructura de las perlas húmedas las moléculas de agua limitan el desplazamiento del catión hacia los centros activos del biosorbente (Estos resultados se muestran en la Tabla 6 del Apéndice). Es por este motivo que en los experimentos siguientes se utilizaron solamente perlas secas de Alginato de Calcio y el tiempo usado para la biosorción en batch fue de 24 horas.

### **C. Biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio en función del peso del biosorbente a diferentes concentraciones iniciales de Cu(II)**

La figura 14 muestra la Isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio en función del peso del biosorbente a diferentes concentraciones iniciales de Cobre(II):  $\text{Cu(II)}_{\text{biosor}} \propto f(\text{Peso biosorbente})$ ; donde el peso del biosorbente es el peso seco en gramos.

De acuerdo a las gráficas de la Figura 14 se observa que a mayor peso de biosorbente, la cantidad de Cu(II) removido por las perlas de alginato de calcio se incrementa sustancialmente.

Para las soluciones de Cu(II) a diferentes concentraciones iniciales se observa que el peso óptimo de perlas secas de Alginato de Calcio es de 0.25g/50 mL lo que equivale a 5 g/L; lográndose una remoción promedio de 75.35% de Cobre(II). Este peso se consideró como el óptimo para realizar el siguiente experimento.

### **D. Biosorción de Cu(II) en función de la concentración en el equilibrio a un peso fijo del biosorbente**

La Figura 15 muestra la isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio en función de la concentración en el equilibrio:  $q(\text{mg/g}) = f(C_{\text{eq}}(\text{mg/L}))$ .

La Figura 16 muestra la forma lineal de la ecuación de Langmuir correspondiente a la Isoterma de la Figura 15. Como se observa en la Figura 16, el modelo de adsorción de Langmuir describe en forma aceptable el proceso de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio. Los valores de las constantes  $Q_{\text{máx}}$  y  $b$  de la forma lineal del modelo de adsorción de Langmuir se muestran en la Tabla 12 de Apéndice. Siendo la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) ( $Q_{\text{máx}}$ ) de las perlas secas de alginato de calcio de 80.645 mg/g, 2.54 meq/g ó 1.27 mmol/g y el valor de  $b$  de 0.063L/mg, el cual nos indica que hay una gran afinidad del metal por el biosorbente.

La tabla 14 del Apéndice muestra la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) de diferentes biosorbentes incluyendo los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación. Se observa que el valor de  $Q_{\text{máx}}$  de las perlas secas de alginato de calcio



excede a los valores reportados de muchos tipos de biomásas naturales, algunas biomásas químicamente tratadas y residuos agrícolas. Un valor más alto de la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) ( $Q_{\text{máx}}$ ) que se ha reportado ha sido obtenida con el alga *Durvillaea potatorum* pretratada con Ca (1.3 mmol/g ó 2.6 meq/g<sup>27</sup>)

Por otro lado de acuerdo a la bibliografía examinada<sup>46,47</sup>, las resinas comerciales del tipo carboxílico tiene una capacidad de intercambio iónico de cerca de 8 meq/g y las resinas quelantes tienen una capacidad de intercambio iónico de aproximadamente 4 meq/g. Sin embargo estas resinas de intercambio iónico son muy costosas debido al proceso de fabricación (aproximadamente \$15(U.S)/Kg<sup>35</sup>).

La Figura 17 muestra la forma lineal de la ecuación de Freundlinch correspondiente a la Isoterma de la Figura 15. Como se observa en la Figura 17, el modelo de adsorción Freundlinch también describe adecuadamente el proceso de biosorción de Cu(II) por perlas de secas alginato de calcio. Los valores las constantes K y n de la forma lineal del modelo de adsorción de Freundlinch se muestran en la Tabla 13 del Apéndice: K=20.652 mg/g, n=0.249. El valor de K nos indica que hay una fuerte interacción de Cu(II) con los centros activos del biosorbente.

#### **E. Proceso de Intercambio Iónico del Cu(II) con el Ca(II) en una columna de lecho empaquetado con perlas secas y húmedas de alginato de calcio**

La figura 18 muestra la biosorción de Cobre(II) en una columna de lecho empaquetado con perlas secas de Alginato de Calcio. Se observa que para un volumen tratado de Cu(II) de 2.175 L a 300 mg/L, a una velocidad de flujo de 3 mL/min, el equilibrio de saturación se da a los 0.72L de volumen tratado, logrando un porcentaje de remoción de Cu(II) del 46%. Esta curva de paso para la remoción de Cobre(II) es semejante a las reportadas en la bibliografía usando diferentes tipos de biosorbentes<sup>35,48,49</sup>.

La Figura 19 ilustra la biosorción de cobre(II) en una columna de lecho empaquetado con perlas húmedas de alginato de calcio. Se obtiene la curva de paso pero no es posible determinar con exactitud el punto de saturación, la columna se satura más rápidamente debido a que las perlas húmedas de alginato de calcio tienen gran contenido de agua, la cual dificulta el intercambio iónico.



## Conclusiones

1. Utilizando la propiedad que tiene el alginato de calcio de ser insoluble en agua, se ha obtenido perlas esféricas de alginato de calcio de dimensiones lineales de 1 mm para perlas secas y de 3.5 mm para perlas húmedas. Estas perlas fueron utilizadas para realizar el proceso de biosorción de Cu(II) en batch y en columna.
2. Se ha determinado a partir de los datos experimentales que el pH óptimo para la biosorción de Cu(II) por perlas de Alginato de Calcio se encuentra entre 4.5-5.1.
3. Del estudio de la cinética, las perlas secas de alginato de calcio demostraron tener mayor capacidad de biosorción del ión Cobre(II) que las perlas húmedas de alginato de calcio, debido a que las perlas húmedas tiene un alto contenido de agua.
4. A partir de los datos experimentales de la biosorción de Cu(II) por las perlas secas de alginato de calcio se ha determinado que la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) determinada de acuerdo a la ecuación lineal de Langmuir ( $Q_{\text{máx}}$ ) es de 80.645 mg/g ó 2.54 meq/g.
5. Los resultados experimentales de la biosorción de Cu(II) en columna de lecho empaquetado con perlas secas de alginato de calcio demuestran que este biosorbente puede ser usado eficientemente en Reactores de Lecho empaquetado o lecho fluido para la remoción de iones de metales pesados de efluentes industriales. La ventaja de usar este biosorbente en procesos de tratamiento de aguas residuales es su regenerabilidad con HCl 0.5M y de este manera se puede utilizar múltiples veces.



## Recomendaciones

1. Verificar la calidad del alginato de sodio mediante pruebas de control de calidad tales como formación de perlas de alginato de calcio y su estabilidad.
2. Las soluciones de Cu(II) acomplejadas con  $\text{NH}_3$  acuoso ( $\text{NH}_4\text{OH}$  30%) deben permanecer en frascos herméticamente cerrados y el análisis debe realizarse el mismo día para evitar la volatilidad del  $\text{NH}_4\text{OH}$  y la variación del color del complejo.
3. Conservar las muestras de Cobre(II) a analizar con  $\text{HNO}_3$  (1:1) y preferiblemente a 4 °C.



---

## Bibliografía

- J. Rubio, I. A. H. Scheneider and Aliaga. New Processes for Heavy Metals Separation From Waste Water Streams In The Mining Industry. In: University of Concepción, Ed. Clean Technology for the Mining Industry. Santiago de Chile, M.A. Sánchez, 1996, 85-97.
- W. Sloof et al., eds. Integrated Criteria Document Copper. Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection, 1989 (Report no. 758474009).
- Summary Review of the Health Effects Associated with Copper: Health issue assessment. Cincinnati, OH, US. Environmental Protection Agency, 1987 (EPA 600/8-87/001).
- I.H. Scheinberg Human Health Effects of Copper. In: Nriagu JO, ed. Copper in the Environment. Vol. 2. New York, NY, John Wiley, 1979, 17-31.
- Salonen JT et al. Interactions of Serum Copper, Selenium, and Low Density Lipoprotein Cholesterol in Atherogenesis. British Medical Journal, 1991, 302: 756-760.
- O. Epstein. Liver Copper In Health and Disease. Postgraduate Medical Journal, 1983, 59, 88-94.
- Davis G K, Mertz W. Copper. In: Mertz W, ed. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 5<sup>th</sup> ed. New York, NY, Academic Press, 1986, 301-364.
- Acleto César. Algas Marinas del Perú de Importancia Económica. Universidad Nacional

- Mayor de San Marcos. Museo de Historia Natural, Dpto. de Botánica, 1986, 88-107.
- Virtue P. and Nichols P. D. Lipid for The Bull Kelp *Durvillea potatorum*. *Phytochemistry*, 1994, 37, 673-676.
- Benavente M., Aguirre G. Evaluación de la Biomasa de Poblaciones de *Lessonia trabeculata* (Phaeophyta, Laminariales) del Puerto de Ilo, Perú. *Rev. Invest. Cient. Tecnol., Ser. Cienc. Mar.* 3, 94-98, Iquique- Chile.
- Federico Mijangos, Yolandra Jodra. Viabilidad de los Alginatos como Intercambiadores de Iones para el Tratamiento de Aguas Residuales. *Estudio del Equilibrio*. Universidad del País Vasco, Bilbao, España. *Afinidad LII*, 459, Setiembre- Octubre 1995, 313-318.
- Yongmig Lu, Ebtisam Wilkins. Heavy Metal Removal by Caustic-Treated Yeast Immobilized in Alginate. *Bioremediation of Inorganics*, 1995, 117-123.
- Rees David A., Eelsh J. Secondary and Tertiary Structure of Polysaccharides in Solutions and Gels. *Angew. Chem. Int. Ed. : Engl.*, 1977, 16, 218-220.
- Acha de la Cruz O. Extracción de Ácido Algínico de la Especie *Gratelupia Doryphora* (Algas pardas-Ancón-Perú). *Tecnia. Universidad Nacional Mayor de Ingeniería-Perú*, 1999, 9(1), 19-24.
- Morawetz H. *Macromolecules in Solution*, 2<sup>nd</sup> end. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1975.
- Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P.J.C. and Thorm D. Biological Interactions Between Polysaccharides and Divalent Cations: The exx-box model. *FEBS Lett*, 1973, 195-198.
- Morris E. R., Rees D. A., Thorm D. And Boyd J. Chiroptical and Stoichiometric Evidence of a Specific Primary Dimerization Process in Alginate Gelation. *Carbohydr. Res.*, 1978, 66, 145-148.
- Brierley J. A., Brierley C. L. Treatment of Microorganisms with Alkaline Solution to Enhance Metal Uptake Properties. U.S. Patent 4.690.874, 1987.
- Nakajima A. And Sakaguchi T. Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms. *App. Microb. Biotech.*, 1986, 24, 59.
- Darnall D. W., Greene B. Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algal Biomass. *Environ. Sci. Tech.*, 1986, 20, 206.
- Costa A. C., Gonççalves M. Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica. *Metalurgia & Materiais*, 1985, 872.
- Matheickal J., Qiming Yu and M. Goodburn. Biosorption of Cadmium(II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Marine Alga *Durvillaea potatorum*. *Wat. Res.*, 1999, 33(2), 335-342.
- Leush, Zdenek R. Holand & Bohumil Volesky. Biosorption of Heavy Metals( Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 1995, 62, 279-288.
- R. Pascucci and Albert P. Kowalak. Metal Distributions in Complex with *Chorella vulgaris* in Seawater and Wastewater. *Water Environ. Res.*, 1999, 71(16), 1165-1170.
- H. Seki and A. Susuki. Kinetics Study of Metal Biosorption to a Brown Alga,



- Kjellmaniella Crassifolia. J. Colloid Interface Sci., 2002, 246, 259-262.
- D. Kratochvil, P. Pimentel and B. Volesky. Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent. Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 2693-2698.
- J. Matheickal, Qiming Yu. Biosorption of Lead(II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Algae. Bioresource Technology, 1999, 69, 223-229.
- Tsezos M. And B. Volesky. Biosorption of Uranium and Thorium. Biotech. & Bioeng., 1981, 25, 583.
- C. C. Townsley, I.S. Ross and A. S. Atkins. Biorecovery of Metallic Residues from Various Industrial Effluents Using Filamentous Fungi. In: Fundamental and Applied Biohydrometallurgy (R. Lawrence). Elsevier, Amsterdam, 1986.
- R. A. A. Muzzarelli, F. Tanfani. Chelating Films Forming and Coagulating Ability of the Chitosan Glucan Complexes from *Aspergillus niger* Industrial Waste. Biotechnol. Bioeng., 1980, 22, 885-896.
- L. Rome, G. M. Gadd. Copper Adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1987, 26, 84-90.
- J. M. Tobin DG. Copper and R. J. Neufeld. Uptake of Metals Ions by *Rhizopus arrhizus* Biomass. Appl. Environ. Microbiol. 1984, 47, 821-824.
- R. Muraleedharan, C. Venkobachar and Iyengar Leela. Investigation of Fungal Fruiting Bodies as Biosorbents for the Removal of Heavy Metals from Industrial Processing Streams. Separation Science Technology, 1994, 29(14), 1983-1993.
- Pinghe Yin, Qiming Yu, Bo Jin and Zao Ling. Biosorption Removal of Cadmium from Wastewater. Wat. Res., 1999, 33(8), 1960-1963.
- I. A. H. Schneider and Jorge Rubio. Sorption of Heavy Metals Ions by the NonLiving Biomass of Freshwater Macrophytes. Environ. Sci. Technol., 1999, 33, 2213-2217.
- Gaballah I., Goy D. Kilbertus. Descontamination of Synthetic Solutions Containing Copper Ions Using Modified Bark. In: Proc. 122<sup>nd</sup> TMS Annual Meeting & Exhibition. Denver, USA, 1993.
- M. Jansson-Charrier, E. Guibal. Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium. Water Res., 1996, 30(2), 465-475.
- Norris P. R. And Kelly, D. P. Accumulation of Cadmium and Cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*. J. Gen. Microb., 1997, 99, 317.
- C. R. N. Rao. An Investigation of Cu(II) Uptake by Different Types of Waste Biomass. M. Tech Thesis. Indian Institute of Technology, Kanpur, 1989.
- B. Volesky. Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. In: Biosorption of Heavy Metals. B. Volesky ( Editor). CRC Press, 1990, 7-43.
- Aderhold D., Williams C. J. and Edyvean R. G. J. Removal of Heavy Metals Ions by Seaweed and Their Derivates. Biores. Technol. 1996, 58, 1-6.
- Hang A., Smidsrod O. Selectivity of Some Anionic Polymers for Divalent Metal Ions. Acta Chem. Scand, 1970, 24(3), 843-854.
- Jang L., Brand W. Feasibility of Using Alginate to Adsorb Dissolved Copper from Aqueous Media. Environ. Progress, 1990, 9(4), 269-274.

Helfferich F. Ion Exchange. Mc Graw Hill. New York, 1962.

Baes C. F., Mesmer R. E. The Hydrolysis of Cations. John Wiley. New York, 1976.

Simon G. P. Ion Exchange Training Manual. Van Nostrand Reinhold. New York, 1991.

Brower J. B., Ryan R. L., Pazirandeh M. Environ. Sci. Technol., 1973, 31, 2910-2914.

David Kratochvil, b. Volesky. Mulpicomponent Biosorption in Fixed Beds. Wat. Res., 2002, 34(12), 3186-3196.

M. Nurbas, Y. Kaçar and T. Kutsal. Determinig The Overall Mass Transfer Coefficient for Adsorption of Cu+2 onto Ca-Alginate in Fixed Bed Column. European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 2002, 2(2).

## Apéndice

**Tabla 1. Datos de la curva de calibración del Espectrofotómetro visible Spectronyc 20 Genesys con  $\text{CoCl}_2$  en HCl (1%)**

Longitud de onda(nm)	Absorbancia(A)
X	Y
450	0.188
460	0.26
470	0.31
480	0.347
490	0.377
500	0.421
505	0.441
510	0.456
512	0.459
513	0.46
514	0.46
515	0.46
516	0.459
520	0.454
525	0.435
530	0.409
540	0.329
550	0.238

Tabla 2. Datos de la Curva de Calibración 1 del Cu(II) usada en la Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas húmedas de alginato de calcio

Concentración Cu(II) (ppm)	Absorbancia(A)
X	Y
0	0
50	0.044
100	0.084
200	0.165
300	0.246
350	0.289

Tabla 3. Datos de la Curva de Calibración 2 del Cu(II) usada en la Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio

Concentración Cu(II) (ppm)	Absorbancia(A)
X	Y
0	0
20	0.018
50	0.041
100	0.081
200	0.16
300	0.239
350	0.283
500	0.396

Tabla 4. Datos de la Curva de Calibración 3 del Cu(II) usada en los procesos en Batch y en Columna de Lecho empacado.

Concentración Cu(II)(ppm)	Absorbancia(A)
X	Y
0	0
20	0.018
50	0.041
100	0.081
200	0.16
300	0.239
400	0.311
500	0.396
600	0.47
700	0.548
800	0.627
1000	0.788

Tabla 5. Datos de la biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio (secas) en dependencia con el pH.

pH	q(mg/g)
X	Y
2.17	30.5
3.1	34.25
4.07	34.75
5.06	34.88
6.1	34.63

Tabla 6. Remoción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio.

Perlas de Alginato de Calcio	Conc. Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. Final (mg L <sup>-1</sup> )	% Remoción
Secas	303	37	87.79
Húmedas	305	250	18.03

Tabla 7. Datos de la Cinética de biosorción de Cu(II) por perlas secas y húmedas de alginato de calcio(Alg-Ca)

Cinética de biosorción de Cu(II) por Perlas secas de Alg-Ca	
X	Y
Tiempo(minutos)	Ceq Cu(II) (ppm)
0	303
1	300
3	300
5	291
10	288
15	274.5
20	252
30	229
45	195.9
60	170
90	126.5
120	116.5
151	102.8
181	93
240	77.5
300	68
360	62
1380	37.8
1440	37
1740	37
2880	37
3122	37

Cinética de biosorción de Cu(II)	Por Perlas húmedas de Alg-Ca
X	Y
Tiempo(minutos)	Ceq Cu(II) (ppm)
0	305
1	300
2	298
3	293
5	289
10	283
15	280
20	275
30	270
45	267
60	263
97	256
120	254
151	251
187	250
248	250
300	250
360	250

Tabla 8. Datos de la Isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio: Cu (II)<sub>ads</sub> =  $Q(W_{biosorbente})$

$C_o$ Cu(II)	X	Y
$C_o=200\text{ppm}$	Peso de biosorbente W (g)	Concentración Cu(II)ads(ppm)
	0	0
	0.1	145
	0.1667	172
	0.25	185
	0.3333	189
	0.5	191
	0.6667	191
$C_o=300\text{ppm}$	0	0
	0.1	176
	0.1667	227
	0.25	262.2
	0.3333	275
	0.5	285
	0.6667	289
$C_o=400\text{ppm}$	0	0
	0.1	185
	0.1667	257
	0.25	314
	0.3333	344
	0.5	369
	0.6667	377
$C_o=600\text{ppm}$	0	0
	0.1	198
	0.1667	298
	0.25	387
	0.3333	461
	0.5	516
	0.6667	545

Tabla 9. Datos de la Isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio:  $q=f(C_{eq})$

$C_{eq}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)
X	Y
13	37
37.8	52.42
82	62.8
125	75
211	77.4
370	83.6



Tabla 10. Datos de la forma lineal de la ecuación de Langmuir correspondiente al tratamiento de los datos de la Tabla 8.

1/Ceq (Lmg-1) x10-2	1/q (gmg-1) X10-2
X	Y
7.692	2.703
2.646	1.908
1.22	1.592
0.8	1.333
0.474	1.292
0.27	1.196

Tabla 11. Datos de la forma lineal de la ecuación de Freundlinch correspondiente al tratamiento de los datos de la Tabla 8.

LnCeq (mg/L)	Lnq (mg/g)
X	Y
2.5649	3.6109
3.6323	3.9593
4.4067	4.1400
4.8283	4.3175
5.3519	4.3500
5.9135	4.4260

Tabla 12. Constantes del modelo de Adsorción de Langmuir obtenidas a partir de la ecuación (3)

Biosorbente	Q máx (mg/g)	Qmáx (mmol/g)	Qmáx (meq/g)	B (L/mg)
Perlas de Alg-Ca (secas)	80.645	1.27	2.54	0.063

Tabla 13. Constantes del modelo de Adsorción de Freundlinch obtenidas a partir de la ecuación (5)

Biosorbente	K (mg/g)	n
Perlas de Alg-Ca (secas)	20.652	0.249

Tabla 14. Máxima capacidad de biosorción de Cu (II)  $Q_{máx}$  de biosorbentes reportados

Material	Capacidad de biosorción $Q_{\text{máx}}$ (mmol/g )	Referencia
Levadura (Biomasa no viva)		
Saccharomyces cerevisae	0.111	(12)
Macrófitas de agua dulce(biomasa no viva)		
P. lucens	0.64	(35)
S.herzogii	0.31	(35)
E. crassipes	0.36	(35)
Hongos (biomasa no viva)		
Aspergillus niger	0.120	(30)
Cladosporium resinae	0.120	(31)
Penicillium italicum	0.150	(31)
Rhizopus arrhizus	0.250	(32)
Ganoderma lucidum	0.38	(33)
R. arrhizus (Pretratada con Ca)	0.60	(34)
Bacterias		
Bacillus subtilis	0.142	(18)
Residuos agrícolas		
Cortezas (no modificadas)	0.472	(36)
Cortezas (modificadas)	0.787	(36)
Lodos activados	0.125	(39)
Perlas de Alginato de Calcio	1.27	Presente Tesis

Tabla 15. Datos de la Curva de biosorción de Cu(II) en Columna de lecho empaquetado con perlas secas de Alginato de Calcio.

V tratado(L)	C/Co
X	Y
0.011	0.0033
0.0435	0.0067
0.064	0.0167
0.084	0.0233
0.114	0.0333
0.154	0.04
0.194	0.05
0.234	0.0733
0.284	0.09
0.334	0.1167
0.384	0.1333
0.439	0.1667
0.509	0.2
0.559	0.2467
0.609	0.28
0.659	0.3133
0.709	0.36
0.759	0.3933
0.809	0.4167
0.859	0.4567
0.909	0.4967
0.959	0.5233
1.07	0.5733
1.175	0.6233
1.275	0.6633
1.345	0.69
1.42	0.72
1.48	0.74
1.6	0.78
1.7	0.81
1.79	0.83
1.89	0.85
2	0.87
2.1	0.876
2.175	0.877

**Tabla 16. Datos de la Curva de biosorción de Cu(II) en Columna de lecho empaquetado con perlas húmedas de Alginato de Calcio.**

V tratado(L)	C/Co
X	Y
0.02	0.2697
0.041	0.4607
0.071	0.5618
0.111	0.6292
0.15	0.6742
0.199	0.7191
0.248	0.764
0.299	0.7865
0.349	0.809
0.42	0.8202
0.52	0.8539
0.62	0.8764
0.7	0.8764
0.75	0.8764
0.801	0.8989
0.854	0.9213

Tabla 17. Nomenclatura

q	Remoción de Cu (II) por el biosorbente, expresado en peso de metal biosorbido por unidad de peso de biosorbente (mg/g) ó (meq/g) ó (mmol/g).
Cu (II) biosor	Concentración de Cu (II) biosorbida a un tiempo ( t ).
C <sub>eq</sub>	Concentración medida en la solución al equilibrio.
W biosorbente (g)	Peso de biosorbente en gramos.
C	Concentración de Cu(II) en el líquido a cualquier volumen.
C <sub>o</sub>	Concentración inicial de Cu(II) en la solución.
Q <sub>máx</sub>	Máxima capacidad de biosorción de Cu(II) por perlas secas de Alginato de Calcio.